COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & C[ie],
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

164500-63

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.



TOME DEUX CENT CINQUANTE-SEPTIÈME.

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOUT 1963.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1963

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er JUILLET 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** (¹) annonce la mort, survenue le 8 avril 1963, de M. **Otto Struve**, Correspondant pour la Section d'Astronomie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **André Couder**.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Roger Heim** (¹) signale la présence de M. **Enrique Beltran**, Professeur à l'Université de Mexico, secrétaire d'État aux ressources forestières et à la chasse, et M. **Louis de Broglie**, celle de M. **Camille Sandorfy**, Professeur à l'Université de Montréal. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis de Broglie** présente à l'Académie la réimpression de sa thèse de Doctorat faite par les soins de certains de ses anciens élèves à l'occasion de sa retraite universitaire. Le texte de la Thèse est reproduit sans changements, mais l'auteur l'a fait précéder d'une Préface où il expose ses idées nouvelles sur l'interprétation de la Mécanique ondulatoire. L'Ouvrage se termine par une bibliographie complète de l'œuvre de l'auteur.

M. **Paul Pascal** fait hommage à l'Académie du Tome XX, fascicule 2 du *Nouveau traité de Chimie minérale* publié sous sa direction.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° *Un astrolabe carolingien et l'origine de nos chiffres arabes*, par Marcel Destombes.

2° *Man and his future*. A Ciba foundation volume edited by Gordon Wolstenholme.

3° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section de Sibérie. Institut glaciologique. *Teplo- i massoobmen v merzlykh tolchtchakh zemnoï kory* (*Échange de chaleur et de masse dans les amas gelés de la croûte terrestre*).

4° Id. Id. Institut du bois et des arbres. *Lesnoe bolotovedenie* (*osnovnye voprosy*) (*Aménagement des marais forestiers*) (*problèmes fondamentaux*), par NIKOLAÏ IVANOVITCH P'JAVTCHENKO.

5° Id. Id. Institut géologique de la Sibérie orientale. *Gobi-Altaïskoe zemletrjasenie* (*Séismes dans le Gobi-Altaï*).

6° Id. Id. Institut de cinétique chimique et combustion. Institut de physique chimique. *Primenenie elektronnogo paramagnitnogo rezonansa v kimiï* (*Application de la résonance électronique paramagnétique en chimie*), par LEV ALEKSANDROVITCH BLIOUMENFEL'D, VLADISLAV VLADISLAVOVITCH VOEVODSKIÏ, ANATOLIÏ GRIGOR'EVITCH SEMENOV.

7° Id. Id. Laboratoire de géologie. Filiale de Iakoutsk. *Petrologija karbonatnykh porod Ladojskoï formatsii* (*Pétrologie des couches de carbonates dans la formation du lac Ladoga*), par VASILIÏ IVANOVITCH KITSOUL.

8° Université d'État Lomonosov. *Mikroorganizmy v sel' skom khozjaïsve* (*Troudy Mejvouzovskoï naoutchnoï konferentsii*) (*Les microorganismes en agriculture*) (*Travaux de la conférence scientifique interuniversitaire*).

9° Université de Moscou. *Potchvovedenie s osnovami zemledelija* (*Pédologie et principes d'agriculture*), par N. P. REMEZOV, V. T. MAKAROV.

10° Id. *Fiziko-geografitcheskoe raïonorovanie netchernozemnogo tsentra* (*Quadrillage de géographie physique du centre de la Terre stérile*).

11° Ministério da educação e cultura. Universidade do Para. *Revista de ciências biologicas*.

DÉLÉGATIONS.

M. **RENÉ FABRE** est désigné pour représenter l'Académie à la séance solennelle des XIVe **JOURNÉES PHARMACEUTIQUES FRANÇAISES**, qui aura lieu à Paris le 23 septembre 1963.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national français des recherches antarctiques, la délégation française à l'Assemblée générale du **COMITÉ SCIENTIFIQUE POUR LA RECHERCHE ANTARCTIQUE** (**S. C. A. R.**), qui aura lieu au Cap (Afrique du Sud) du 23 au 27 septembre 1963, est ainsi composée :

MM. **GEORGES LACLAVÈRE**, **CLAUDE LORIUS**, **PIERRE ROLLAND**, **PIERRE BELLAIR**, **RENÉ BOST**.

La séance a été levée à 16 h 05 m.

L. B.

(1) Séance du 24 juin 1963.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Spineurs harmoniques.* Note (*) de M. **André Lichnerowicz.**

Étude des 1-spineurs harmoniques sur une variété spinorielle compacte. Un cas de nullité du Â-genre de Hirzebruch, d'après Atiyah-Singer.

1. Soit V_n une variété riemannienne orientée, de dimension *paire* $n = 2\nu$, de métrique *définie positive*, que nous rapportons exclusivement aux repères orthonormés, éléments d'un fibré principal $\mathcal{E}(V_n)$ de groupe structural SO (n). Nous supposons que V_n admet une *structure spinorielle*, c'est-à-dire que de $\mathcal{E}(V_n)$ on peut déduire *par extension* un fibré principal $\mathfrak{S}(V_n)$ sur V_n, de groupe structural Spin (n) revêtement universel de SO (n). On sait [1] que pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que la seconde classe w_2 de Stiefel-Whitney de V_n soit nulle. $\mathfrak{S}(V_n)$ est dit l'*espace fibré des repères spinoriels.* La notion de spineur s'en déduit immédiatement et $\mathfrak{S}_x$ désigne l'espace vectoriel des 1-spineurs contravariants en $x \in V_n$.

2. Pour préciser la représentation adoptée de Spin (n), nous introduisons les matrices de Dirac $2^\nu \times 2^\nu$ généralisées $\gamma_\alpha = (\gamma_\alpha{}^A{}_B)$ [2] astreintes à

$$\gamma_\alpha \gamma_\beta + \gamma_\beta \gamma_\alpha = -2 g_{\alpha\beta}\, e. \tag{1}$$

Si p est l'homomorphisme canonique de Spin (n) sur SO (n), le groupe Spin (n) admet une représentation matricielle par des matrices $\Lambda = (\Lambda^A_B)$ vérifiant

$$\Lambda \gamma_\alpha \Lambda^{-1} = A^{\lambda'}_{\alpha} \gamma_{\lambda'}. \tag{2}$$

où $A = (A^{\lambda'}_{\alpha}) = p\Lambda \in$ SO (n). La formule (2) exprime que les éléments des γ_α sont les composantes, relativement aux repères spinoriels, d'un vecteur-(1, 1) spineur γ appelé le *vecteur-spineur fondamental* de la structure.

On sait [3] qu'on peut choisir les matrices γ_α antihermitiennes

$$\tilde{\gamma}_\alpha = -\gamma_\alpha, \tag{3}$$

où $\sim$ désigne le passage à l'adjointe. De (3) on déduit que $\tilde{\Lambda} = \Lambda^{-1}$ et la représentation de Spin (n) s'effectue à l'aide de matrices unitaires. Si ψ est un 1-spineur contravariant, $\tilde{\psi}$ est un 1-spineur covariant et l'espace spinoriel $\mathfrak{S}_x$ admet une structure canonique d'espace vectoriel hermitien définie par le produit scalaire $(\psi^{(1)}, \psi^{(2)})_x = \tilde{\psi}^{(2)}_x \psi^{(1)}_x$.

Dans l'isomorphisme classique S entre formes et (1, 1)-spineurs, à la n-forme élément de volume η de V_n correspond un (1, 1)-spineur $\lambda = S\eta$ vérifiant

$$\lambda \gamma_\alpha + \gamma_\alpha \lambda = 0, \qquad \lambda^2 = (-1)^\nu e.$$

. . . .

A tout I-spineur ψ (pris sous forme contravariante), faisons correspondre le I-spineur

(4) $$\mathcal{B}\psi = \varepsilon\lambda\psi,$$

où $\varepsilon = 1$ si $n = 0$ (mod 4) et $\varepsilon = i$ si $n = 2$ (mod 4). On a

(5) $$\mathcal{B}^2 = \text{Id.}, \qquad (\mathcal{B}\psi^{(1)}, \psi^{(2)}) = (\psi^{(1)}, \mathcal{B}\psi^{(2)}).$$

De $\mathcal{B}^2 = \text{Id.}$ on déduit ([3]) que tout I-spineur ψ peut se décomposer d'une manière unique en une somme $\psi = \psi^+ + \psi^-$ d'un spineur *positif* et d'un spineur *négatif*, où ψ^+ (resp. ψ^-) est un I-spineur propre de $\mathcal{B}$ correspondant à la valeur propre I (resp. — I). D'après (5), spineurs positifs et spineurs négatifs sont orthogonaux dans le produit scalaire introduit.

3. La connexion riemannienne de V_n induit sur le fibré principal $\mathcal{S}(V_n)$ une connexion infinitésimale appelée connexion spinorielle canonique. Soit ∇ l'opérateur de dérivation covariante dans cette connexion, dérivation qui est compatible avec l'opération $\sim$. Si ψ est un I-spineur, nous introduisons l'opérateur de Dirac P défini par

$$P\psi = \gamma^\alpha \nabla_\alpha \psi,$$

et qui vérifie :

(6) $$P\mathcal{B} = -\mathcal{B}P.$$

A l'aide de l'identité de Ricci, le *laplacien* $\Delta = P^2$ d'un I-spineur peut être mis sous la forme

(7) $$\Delta\psi = -\nabla^\rho\nabla_\rho\psi + \frac{1}{4}R\psi,$$

où R est la courbure riemannienne scalaire de la variété.

4. Dans la suite, *nous supposons la variété compacte* et introduisons la notation

$$\langle \psi^{(1)}, \psi^{(2)} \rangle = \int_{V_n} (\psi^{(1)}, \psi^{(2)})\,\eta,$$

ainsi qu'une notation analogue pour les tenseurs-spineurs. Par intégration par parties, il vient

$$\langle P\psi^{(1)}, \psi^{(2)} \rangle = \langle \psi^{(1)}, P\psi^{(2)} \rangle$$

et, par suite,

(8) $$\langle \Delta\psi, \psi \rangle = \langle P\psi, P\psi \rangle.$$

L'opérateur elliptique Δ est ainsi hermitien positif. Un I-spineur ψ est dit *harmonique* si $\Delta\psi = 0$; de (8) il résulte $P\psi = 0$. De plus, d'après (6), les parties positive et négative d'un spineur harmonique sont elles-mêmes harmoniques. Un raisonnement standard conduit au théorème suivant :

THÉORÈME 1. — *Sur une variété compacte spinorielle* $V_{2\nu}$ (satisfaisant aux hypothèses du paragraphe 1), *tout* I-*spineur* ψ *admet une décomposition unique en somme d'un spineur harmonique* $H\psi$ *et d'un spineur de la forme* $P\chi$. *Le projecteur* H *commute avec* $\mathcal{B}$.

5. Soient h^+ et h^- les dimensions respectives des espaces de spineurs harmoniques positifs et négatifs. D'un théorème fondamental de Atiyah-Singer, il résulte (4) que

$$h^+ - h^- = \hat{A}(V_{2\nu}),$$

où $\hat{A}(V_{2\nu})$ est le $\hat{A}$-genre de Hirzebruch de $V_{2\nu}$ (5). De (7) il vient par intégration par parties

$$\langle \Delta\psi, \psi \rangle = \langle \nabla^\rho \psi, \nabla_\rho \psi \rangle + \frac{1}{4} \langle R\psi, \psi \rangle. \tag{9}$$

Sur $V_{2\nu}$ supposons $R \geq 0$ et non identiquement nul. Si ψ est harmonique, on déduit de (9) :

$$\nabla\psi = 0, \qquad R\psi = 0,$$

et par suite $\psi = 0$. Il vient ainsi :

THÉORÈME 2. — *Toute variété compacte spinorielle* $V_{2\nu}$ *telle que sa courbure riemannienne scalaire* R *soit positive ou nulle, sans être identiquement nulle, admet un* $\hat{A}$-*genre de Hirzebruch égal à zéro.*

Si R est nul, tous les spineurs harmoniques sont à dérivée covariante nulle. Inversement, s'il existe un 1-spineur à dérivée covariante nulle, $R = 0$ sur $V_{2\nu}$. Dans l'hypothèse $R = 0$, $\hat{A}(V_{2\nu}) \neq 0$, il existe nécessairement sur $V_{2\nu}$ une forme non triviale à dérivée covariante nulle; à partir des travaux de Marcel Berger on peut étudier les cas possibles.

6. Si X est un champ de vecteurs définissant une isométrie infinitésimale de $V_{2\nu}$, le transformé infinitésimal d'un 1-spineur ψ est donné par

$$\mathcal{L}(X)\psi = X^\rho \nabla_\rho \psi - \frac{1}{4} \nabla_\alpha X_\beta \gamma^\alpha \gamma^\beta \psi.$$

D'autre part si $\chi = X_\rho \gamma^\rho \psi$, il vient

$$P\chi = -2X^\rho \nabla_\rho \psi + \nabla_\alpha X_\beta \gamma^\alpha \gamma^\beta \psi - X_\rho \gamma^\rho P\psi.$$

Il en résulte

$$\mathcal{L}(X)\psi = \frac{1}{2} X^\rho \nabla_\rho \psi - \frac{1}{4} P\chi - \frac{1}{4} X_\rho \gamma^\rho P\psi.$$

Si ψ est à dérivée covariante nulle, $\mathcal{L}(X)\psi$ est harmonique et est égal à $-(1/4)P\chi$, donc nul. Ainsi sur $V_{2\nu}$ compacte, un 1-spineur à dérivée covariante nulle est invariant par toute isométrie infinitésimale. Un 1-spineur harmonique est invariant par tout champ de vecteurs à dérivée covariante nulle.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) HÆFLIGER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 505.

(2) Tout indice grec prendra les valeurs 1, ..., 2ν et sera dit un indice tensoriel. Tout indice latin prendra les valeurs 1, ..., 2^ν, et sera dit un indice spinoriel. *Voir* LICHNEROWICZ, *Champs spinoriels en Relativité générale*, ronéotypé, Collège de France, 1962, et *Rend. Accad. Naz. Lincei*, novembre 1962 (sous presse).

(3) R. BRAUER et H. WEYL, *Amer. J. Math.*, 57, 1935, p. 425-449.

(4) M. F. ATIYAH et SINGER, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 69, 1963, p. 422-432.

(5) A. BOREL et F. HIRZEBRUCH, *Amer. J. Math.*, 81, 1959, p. 315-382.

PHYTOCHIMIE. — *Présence de la psilocybine dans une espèce européenne d'Agaric, le* Psilocybe semilanceata *Fr.* Note (*) de MM. **Albert Hofmann, Roger Heim** et **Hans Tscherter.**

Nous avons mis précédemment en évidence, dans la plupart des espèces de champignons utilisées par les Indiens du Mexique à des fins hallucinatoires ou dans des cérémonies rituelles ([1]), l'existence des deux principes indoliques actifs, la psilocybine et la psilocine ([2]) dont la structure a été éclaircie ([3]) et la synthèse réalisée ([4]). Les espèces en cause, au nombre d'une douzaine, appartiennent aux deux genres *Psilocybe* et *Stropharia*. Huit d'entre elles pour ce premier genre, en usage dans le Mexique central et méridional depuis l'époque précortésienne (*Ps. mexicana* Heim, *cærulescens* Murr. et ses trois variétés *Mazatecorum*, *ombrophila* et *albida*, *Aztecorum* Heim, *Wassonii* Heim, *Zapotecorum* Heim, *Hoogshageni* Heim, *mixæensis* Heim, *yungensis* Sing. et Smith), et le *Stropharia cubensis* Earle renferment effectivement des quantités variables mais parfois élevées (jusqu'à 0,6 % du poids sec) de psilocybine et de psilocine, identifiées par chromatographie ou isolées à l'état pur. D'autres Psilocybes, appartenant à la même section des *Cærulescentes* Sing., soit employés par les Indiens (*Ps. acutissima* Heim, *cordispora* Heim), soit négligés par ceux-ci (*Ps. semperviva* Heim et Cailleux, confondu probablement avec *mexicana* sur le terrain, *fagicola* Heim et Cailleux, très rare), traduisent par une proximité taxinomique avec les précédents la vraisemblance d'une telle composition. Le *Stropharia cubensis*, retrouvé par l'un de nous (R. H.) en Thaïlande et au Cambodge, a révélé en Asie, où il n'est cependant pas utilisé, l'existence des deux mêmes corps indoliques à une concentration du même ordre que les échantillons mexicains de la même espèce et que ceux cultivés au laboratoire ([5]).

Récemment, la psilocine a été caractérisée dans le *Psilocybe bæocystis* Sing. et Smith, d'Amérique du Nord, par R. G. Benedict, L. R. Brady et V. E. Tyler ([6]), puis la psilocybine et la psilocine dans le *Psilocybe cyanescens* Wak., et la psilocybine dans le *Conocybe cyanopus* (Atk.) Kühner ([7]), ce qui conduit à retenir *a priori* l'introduction du *Conocybe siligineoides* Heim, du pays mazatèque, parmi les espèces psychotropiques ainsi que l'un de nous en avait émis l'hypothèse à la suite d'un envoi de V. P. et R. G. Wasson ([8]). D'autre part, en 1958 ([9]), nous signalions la présence de psilocybine dans une race européenne cultivée du *Panæolus sphinctrinus* Fr., espèce qui avait fait l'objet de quelques relations d'expériences involontaires sur l'Homme, ayant entraîné de sérieuses hallucinoses colorées; nous en avions extrait, à partir de 52,5 g de matière sèche, 100 mg de psilocybine cristallisée, mais cette dernière caracté-

risation n'a pu être confirmée ni par l'un de nous (A. H.), ni par d'autres, sur plusieurs souches de cette même espèce ou sur d'autres *Panæolus*.

Notre recherche des deux corps psychotropes dans diverses sortes de champignons européens n'a donné jusqu'ici aucun résultat positif, sauf sur une espèce de *Psilocybe*, *Ps. semilanceata* Fr., la plus proche des espèces mexicaines. Nous pensions, en effet, que la psilocybine ou la psilocine méritait d'être recherchée dans ce Psilocybe en raison de son appartenance au groupe des *Cærulescentes*, qu'il partage d'ailleurs probablement avec le *Ps. collybioides* Sing. et Sm., nord africain, et les *cyanescens* Wak. et *callosa* Fr., européens) ([10]). En effet, le *Ps. semilanceata* croît dans des conditions écologiques qui ne sont pas éloignées de celles auxquelles les Psilocybes hallucinogènes mexicains — certains tout au moins, comme l'*Aztecorum*, le *mexicana*, le *semperviva* — sont adaptés. Espèce prairiale, assez rare, recherchant en automne les lieux herbeux, de préférence abandonnés, ou fréquentés par les chevaux, non artificiellement fumés, au sein d'une végétation herbacée dense et variée, souvent caché sous les hautes herbes, sur sol très acide, en des places à la fois ensoleillées et très humides, donc fortement hygrophile comme la plupart des Psilocybes (le *Ps. Zapotecorum*, mexicain et hallucinogène, le *Ps. uda* Q. = *turficola* Favre, européen et non hallucinogène, viennent parfois *dans l'eau* des marécages), le *semilanceata* ressemble vivement par son port et sa physionomie aux *Ps. mexicana*, *fagicola*, même *semperviva*, *Hoogshageni* et *acutissima*; il possède comme ces espèces une papille pointue au centre du chapeau, et son pied grêle et élancé comme celui des *mexicana* et *fagicola* (dont il se rapproche encore par son piléus étroitement galériculé) bleuit également et fréquemment dans la partie inférieure, particularité liée à la présence de la psilocybine. Dans les cultures pures et celles sur composts que nous avons réalisées de cette espèce au laboratoire, avec R. Cailleux, nous avons pu noter une exagération de la teinte bleu vert qui, parfois, prend possession de tout le carpophore, quand celui-ci commence à souffrir.

L'anatomie du *Ps. semilanceata* est celle des autres *Cærulescentes*, et ses spores, de même pigment, forme et structure, sont plus grosses que celles de la plupart des autres espèces de la section (sauf *Ps. Aztecorum*), soit (11-)11,5-13 (-14) $\times$ (6,5-) 7-8 $\times$ (6-)6,5-8 μ sur les échantillons cultivés et 11-13,5 $\times$ 6,5-7,5-8,5 sur les spécimens sauvages.

Grâce à nos récoltes faites en Bretagne, près de Dinan, à celles que nous a adressées obligeamment M. R. Kühner des environs de Lyon, à celles reçues de l'Oberland bernois (de M. K. Furrer, de Bâle), nous avons pu établir par chromatographie l'existence de psilocybine dans ce champignon :

0,4 g (éch. n° 1), d'une part, 0,5 g (éch. n° 2), d'autre part, soigneusement séchés et finement pulvérisés, subirent l'extraction jusqu'à épuisement par le méthanol. L'extrait méthanolique fut concentré, puis dilué avec le même volume d'eau et ensuite traité avec l'éther de pétrole pour éliminer les substances accessoires grasses. Le résidu d'évaporation de la

solution aqueuse-méthanolique fut dissoute dans une petite quantité de méthanol, et cette solution alcoolique soumise à l'analyse chromatographique sur papier. Nous avons employé le papier spécial pour chromatographie de Schleicher et Schüll, 2043 *b*, et le procédé ascendant avec du butanol saturé en eau. Pour révéler les taches, le papier soigneusement séché était imprégné avec de la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, puis développé sous atmosphère chlorhydrique. Pour la détermination qualitative et quantitative de la psilocybine, on a utilisé simultanément, sur les chromatogrammes considérés, des solutions standard de psilocybine cristallisée authentique, à différentes concentrations.

Avec les deux échantillons retenus, une même tache violette est apparue à la place de la psilocybine, avec la même nuance et se fixant dans la même stabilité que dans le cas de la psilocybine authentique. R_f 0,08. Teneur : 0,25 % (relative aux carpophores séchés).

Malheureusement, la quantité disponible de carpophores n'était pas suffisante pour autoriser l'isolement et la cristallisation de la psilocybine. Néanmoins, le résultat chromatographique et la coloration très spécifique ainsi révélée nous paraissent une preuve suffisante pour considérer que la psilocybine, principe psychotrope des Champignons sacrés des Indiens du Mexique, existe bien dans le *Psilocybe semilanceata*.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) R. HEIM et R. G. WASSON, *Les Champignons hallucinogènes du Mexique*, éd. du Muséum national d'Histoire naturelle, Paris, 1958.

(2) R. HEIM, A. BRACK, H. KOBEL, A. HOFMANN et R. CAILLEUX, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1346.

(3) A. HOFMANN, R. HEIM, A. BRACK et H. KOBEL, *Experientia*, 14, 1958, p. 107 et *in* HEIM et WASSON, *loc. cit.*, 1958, p. 255; R. HEIM et A. HOFMANN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 557.

(4) A. HOFMANN, A. FREY, H. OTT, TH. PETRZILKA et F. TROXLER, *Experientia*, 14, 1958, p. 397; *in* R. HEIM et R. G. WASSON, *loc. cit.*, 1958, p. 263; A. HOFMANN, R. HEIM, A. BRACK, H. KOBEL, A. FREY, H. OTT, TH. PETRZILKA et F. TROXLER, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1557.

(5) R. HEIM et A. HOFMANN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 557.

(6) R. G. BENEDICT, L. R. BRADY et V. E. TYLER, *J. Pharm. Sc.*, 51, 1962, p. 393.

(7) R. G. BENEDICT, L. R. BRADY, A. H. SMITH et V. E. TYLER, *Lloydia*, 25, 1962, p. 156.

(8) R. HEIM, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1391.

(9) R. HEIM et A. HOFMANN, *in* R. HEIM et R. G. WASSON, *loc. cit.*, 1958, p. 262.

(10) R. HEIM, *Les Champignons toxiques et hallucinogènes*, Paris, 1963, p. 263, 290.

(*Laboratoire de Recherches pharmacologiques et chimiques, Bâle,
et Laboratoire de Cryptogamie
du Muséum national d'Histoire naturelle, Paris.*)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Stimulation du système réticulo-endothélial (S. R. E.) par les corps microbiens tués de* Corynebacterium parvum. Note (*) de MM. **André-Romain Prévot**, **Bernard Halpern**, **Guido Biozzi**, Mlles **Claude Stiffel**, **Denise Mouton**, M. **Jean-Claude Morard**, Mlles **Yvonne Bouthillier** et **Cécile Decreusefond** (¹).

Les corps microbiens tués de *Corynebacterium parvum* injectés par voie veineuse à la souris provoquent une stimulation intense de la fonction phagocytaire du S.R.E. Cette stimulation est la plus intense connue jusqu'ici.

Les travaux poursuivis depuis 15 ans dans le Service des Anaérobies de l'Institut Pasteur ont montré la fréquence, la gravité et l'importance des infections causées par les espèces anaérobies du genre *Corynebacterium* (²). Les Corynebactérioses anaérobies ont été reproduites de diverses façons chez les animaux d'expérience en particulier par injections intraveineuses répétées, au Lapin, de corps microbiens vivants. Parmi les souches ayant conservé leur pouvoir pathogène, une des plus actives est la souche 936 B de *Corynebacterium parvum*, isolée en 1953 par hémoculture anaérobie dans une septicémie. Dans certaines conditions, cette souche a provoqué l'apparition d'une histio-réticulose diffuse aiguë, souvent mortelle, à grands plasmodes multinucléés, de caractère hyperergique (³). Ce même tableau histopathologique a pu être obtenu également avec des corps microbiens tués (soit par la chaleur, soit par la lyse phagique ou enzymatique, soit par l'ultrasonnation). Cette réticulose hyperergique n'est donc pas une infection expérimentale mais l'expression de l'affinité réciproque intense entre le S. R. E. et les corps microbiens tués utilisés. Dès lors, il était indiqué d'étudier le mécanisme intime de cette activité des *Corynebacterium* anaérobies sur le S. R. E., et de le mesurer quantitativement.

Cette recherche, qui fait l'objet de la présente Note, a été réalisée par la méthode de Halpern et coll. (1951) (⁴) et de Biozzi et coll. (1953) (⁵), fondée sur l'élimination de suspensions colloïdales introduites dans la circulation générale. On sait que cette méthode a permis l'étude par de nombreux auteurs des actions stimulantes ou inhibitrices de la fonction phagocytaire du S. R. E. par diverses substances ou diverses bactéries.

Technique. — Nous avons utilisé des souris mâles de race Swiss pesant entre 19 et 22 g au début de l'expérience. Chaque donnée exprimée est la moyenne de 6 à 9 souris.

Des cultures de 48 h de *C. parvum* en bouillon VF glucosé sont centrifugées; le culot est repris par une solution de NaCl à 9 ‰; la suspension est chauffée 1 h à 65° puis formolée à 2 ‰ pour assurer la stérilité.

Cette suspension contient 2,55 mg de corps microbiens secs par millilitre; donc l'injection de 0,1 ml de cette suspension correspond à 255 µg de bactéries sèches. L'injection est intraveineuse ou intrapéritonéale.

Le colloïde utilisé est le carbone C 11/1431 *a* ([6]). La dose injectée est de 16 mg/100 g. L'activité phagocytaire est exprimée par l'index phagocytaire K qui mesure la fonction de l'ensemble des cellules RE en contact avec le sang et par l'index phagocytaire corrigé α qui exprime cette activité en fonction du poids du foie et de la rate. Ces index sont calculés par les formules suivantes :

$$K = \frac{\log C - \log C'}{t' - t},$$

où C et C′ sont les concentrations de carbone dans le sang aux temps t et t' exprimés en minutes;

$$\alpha = \sqrt[3]{K}\frac{P_c}{P_o},$$

où P_c est le poids du corps et P_o le poids des organes foie + rate.

Après élimination complète du carbone du sang, les souris sont décapitées, le foie et la rate sont pesés et rapportés à un poids corporel théorique moyen de 20 g.

L'hémoglobine est dosée par électrophotométrie d'échantillons de 0,025 ml de sang lysé dans 5 ml de Na_2CO_3 à 1 °/₀₀ en lumière verte de $\lambda = 520$ mµ. Le taux de l'hémoglobine des souris traitées est exprimé en pour-cent de la valeur moyenne établie chez le groupe témoin.

Résultats. — Après une injection unique de *C. parvum* l'index phagocytaire K augmente très rapidement suivant une fonction linéaire jusqu'au 8e jour où elle atteint son maximum (*fig.* 1). A ce moment l'index K est environ 9 fois plus élevé que celui des témoins. Puis il diminue progressivement pour revenir à la normale 23 jours après l'injection. Parallèlement, on observe une augmentation considérable du poids du foie et de la rate : le foie double son poids au 8e jour alors que la rate triple son poids.

Pendant ce temps, l'index α n'augmente que faiblement, et le taux de l'hémoglobine diminue de 25 à 30 % pour redevenir normal à la fin de l'expérience.

Cette injection unique ne modifie pas la croissance des animaux, ce qui indique l'absence de toxicité des corps microbiens tués. Cette absence de toxicité nous a permis d'étudier l'effet de huit injections de 255 µg pratiquées à raison de deux par semaine, soit au total 5 mg. Ici encore

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Photo 1. — Foie de souris après la 3e injection (G × 180). Nodules lympho-histiocytaires, travées parenchymateuses, cellules de Kupffer chargées de carbone.
Photo 2. — Infiltrats lympho-histiocytaires (G × 500).
Photo 3. — Infiltrats nodulaires et plasmocytes (G × 250).
Photo 4. — Plasmodes multinucléés (G × 200).

MM. André-Romain Prévot, Bernard Halpern, Guido Biozzi
Mlles Claude Stiffel, Denise Mouton, M. Jean-Claude Morard,
Mlles Yvonne Bouthillier et Cécile Decreusefond.

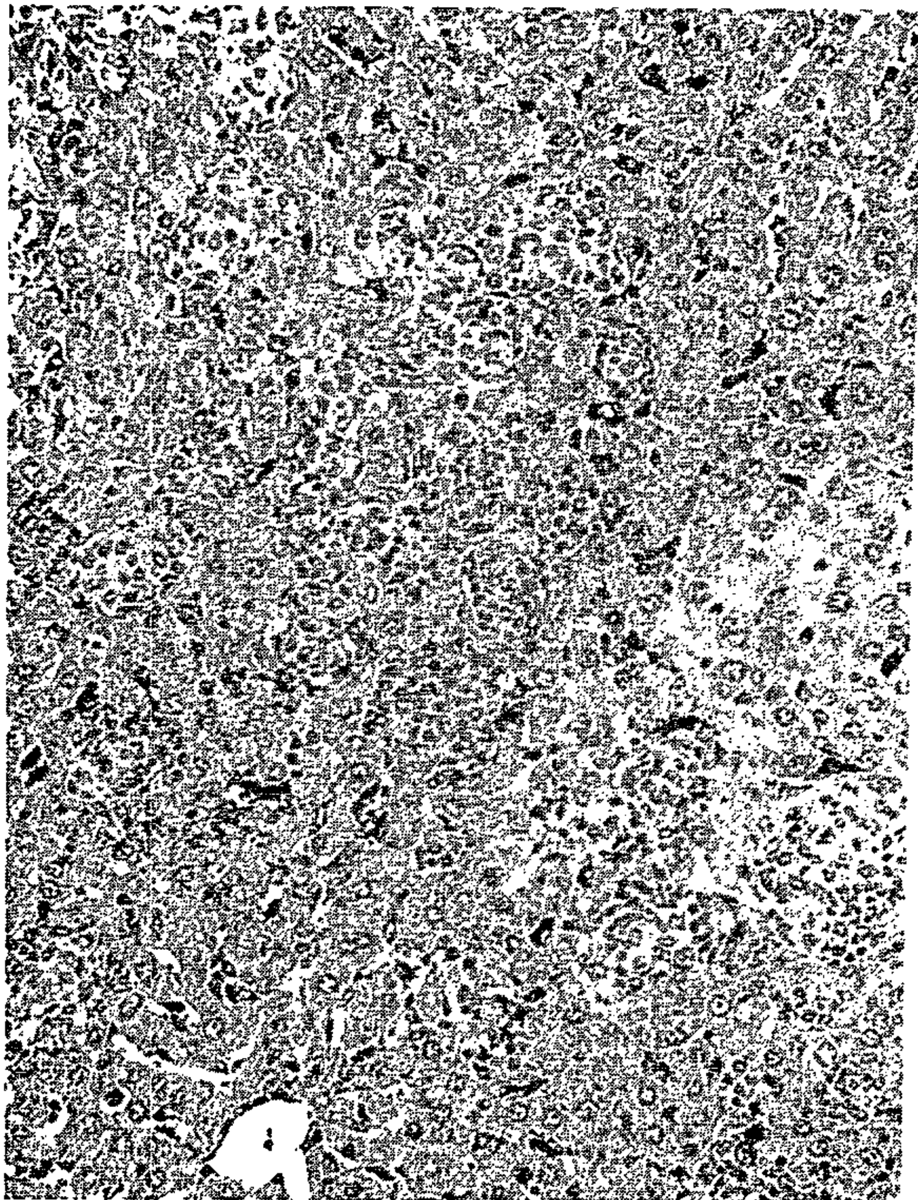


Photo 1.

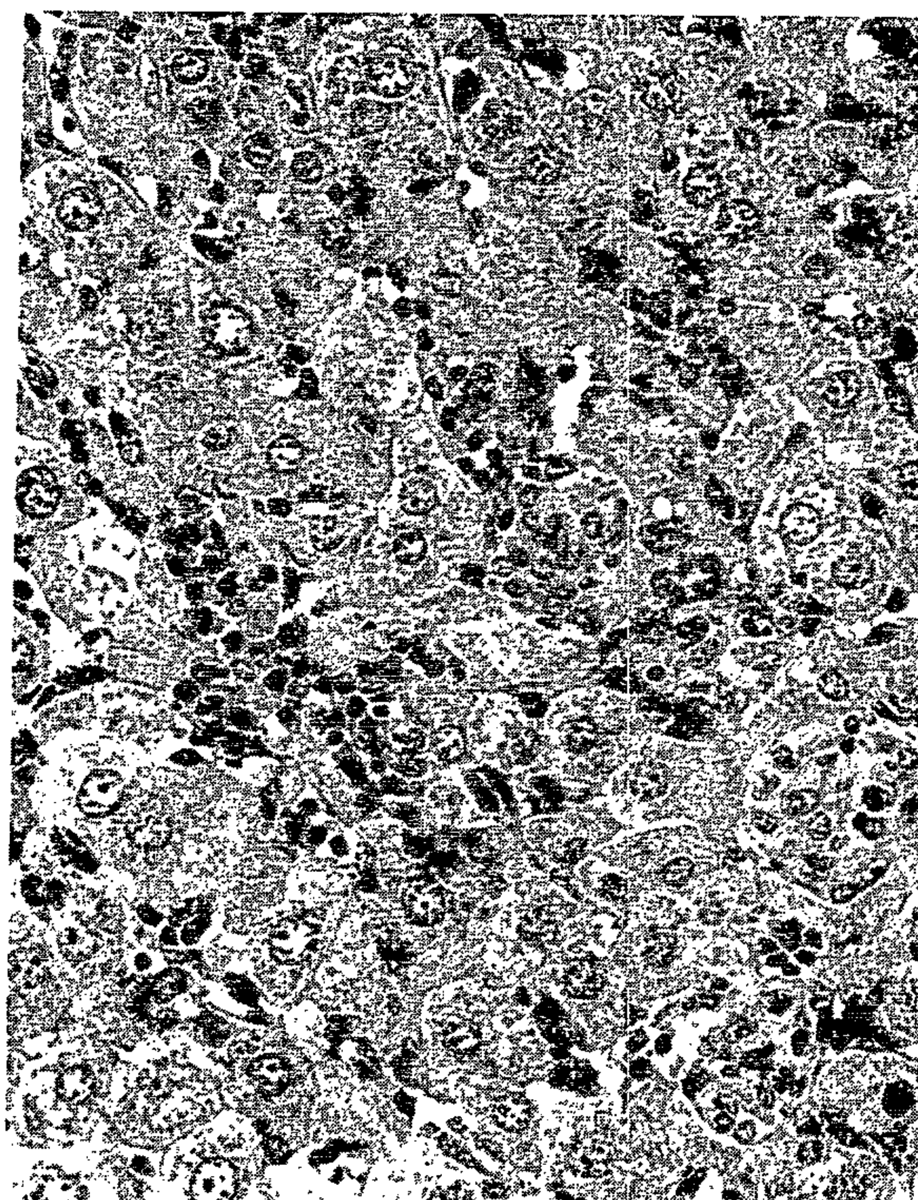


Photo 2.

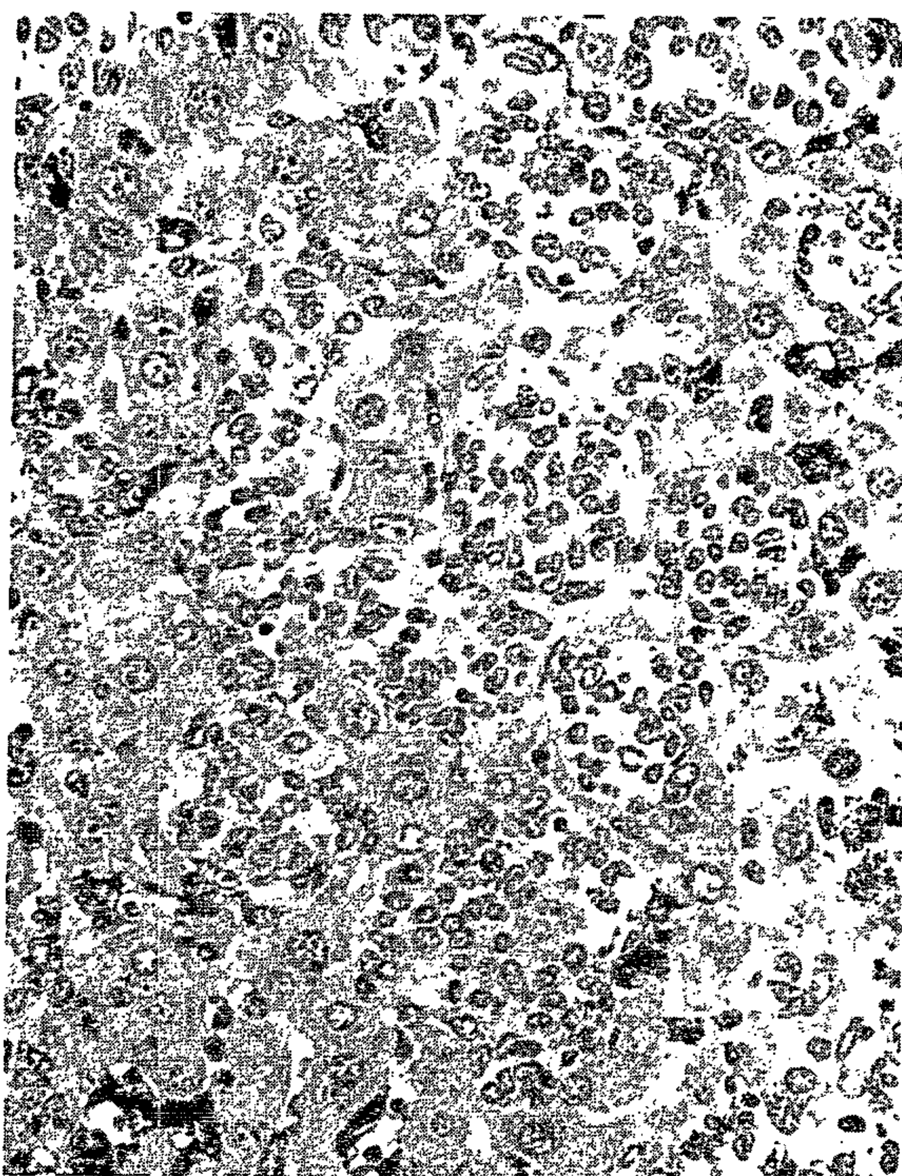


Photo 3.

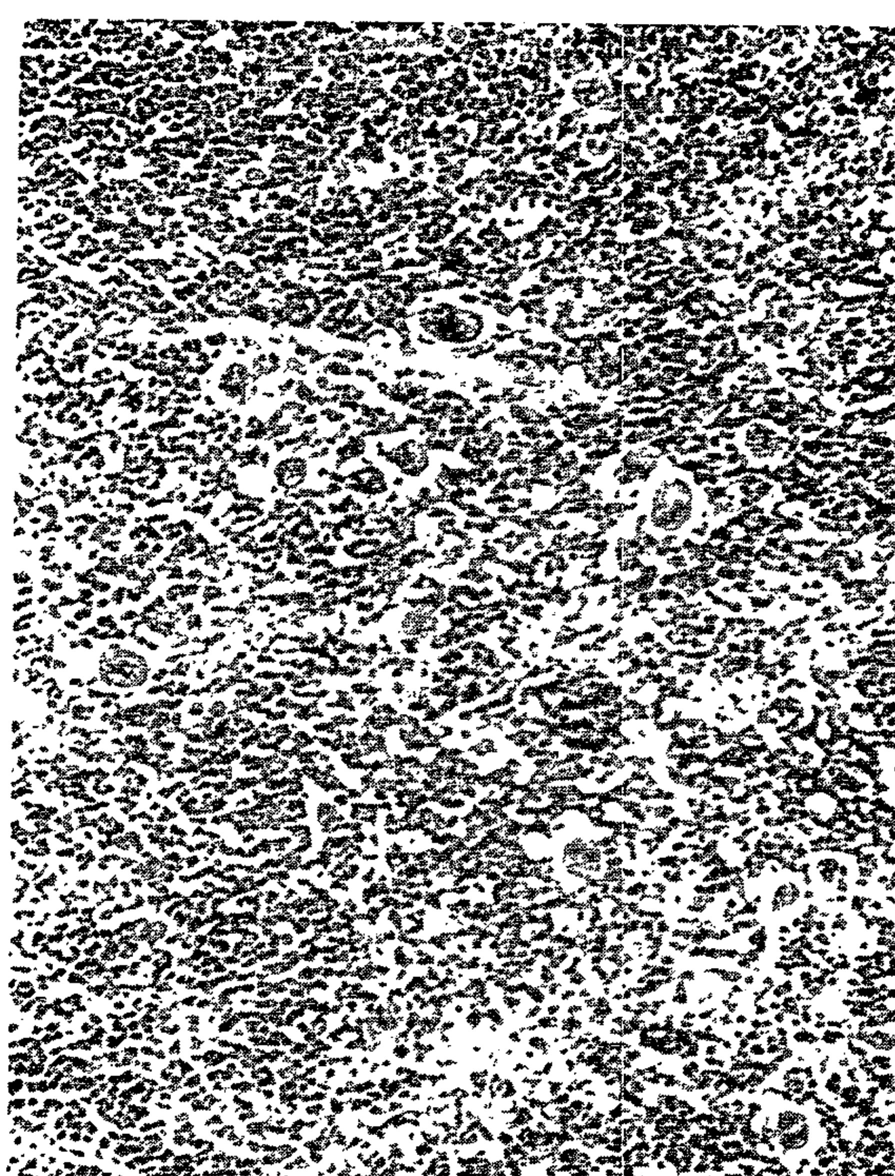


Photo 4.

l'index phagocytaire K augmente rapidement et atteint son maximum après trois injections, c'est-à-dire au 12e jour du traitement (*fig.* 2). A ce jour, il est 10 fois plus élevé que chez le témoin. Par la suite l'index K diminue et après arrêt du traitement, revient à la normale vers le 50e jour.

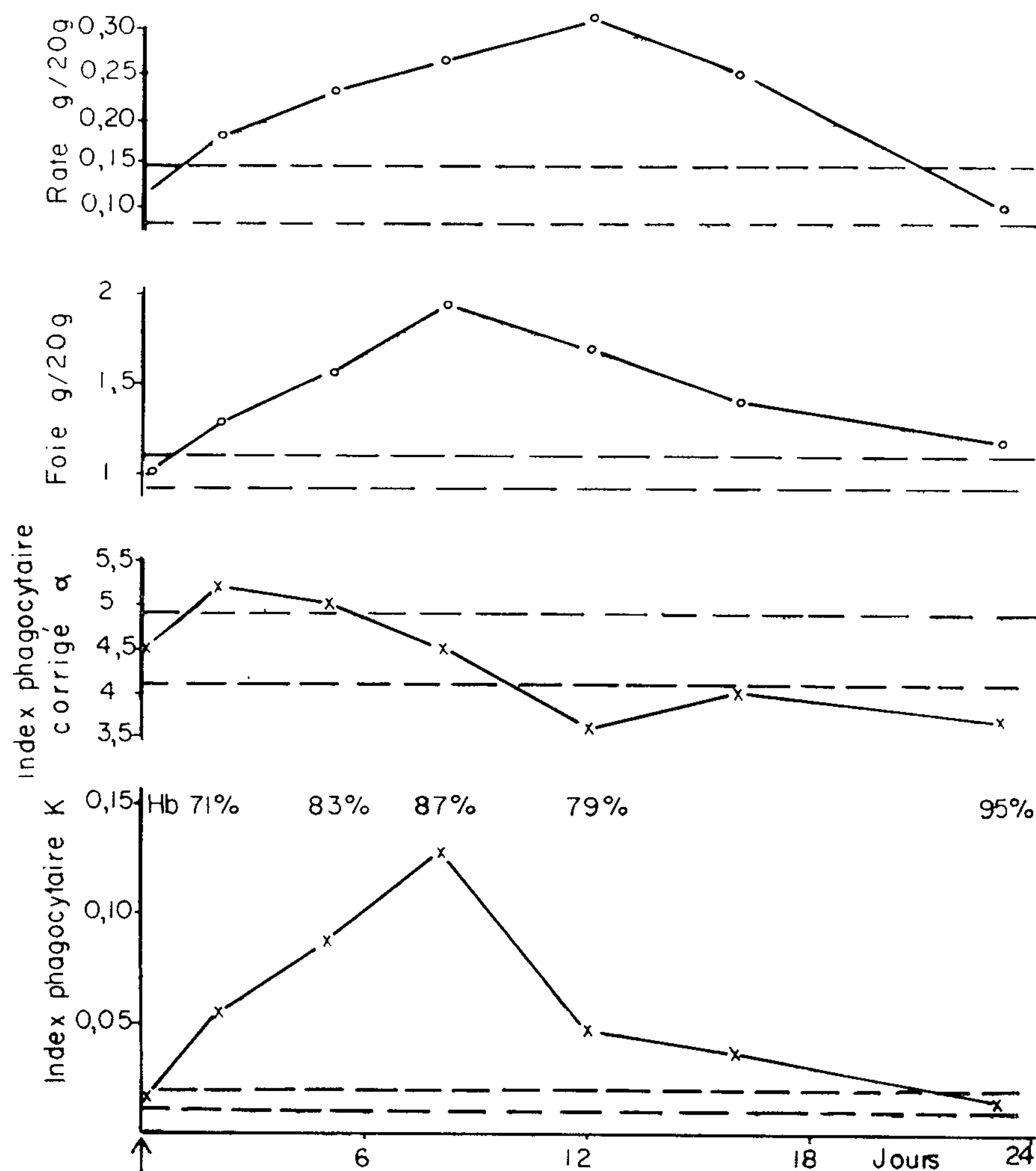


Fig. 1. — Effet d'une injection intraveineuse unique de 255 µg de *C. parvum* sur la fonction phagocytaire du S. R. E. (index K et α) et sur le poids des organes (foie et rate). Hb, pourcentage de l'hémoglobine par rapport aux témoins.

Le poids du foie et de la rate augmente considérablement mais moins rapidement que l'index K, d'où élévation très forte de l'index phagocytaire α pendant 10 jours. Celui-ci diminue ensuite fortement et revient à la normale vers le 100e jour.

Dans cette série, il y a une diminution initiale du poids des animaux, suivi d'un arrêt de l'accroissement corporel pendant le traitement. Après arrêt du traitement, le poids des souris traitées rejoint celui des témoins.

Si l'on remplace la voie veineuse par la voie péritonéale, la stimulation du S. R. E. est nettement plus faible.

Étude histologique. — Chez la souris normale, le carbone colloïdal est phagocyté uniquement par les cellules de Kupffer du foie et par les macro-

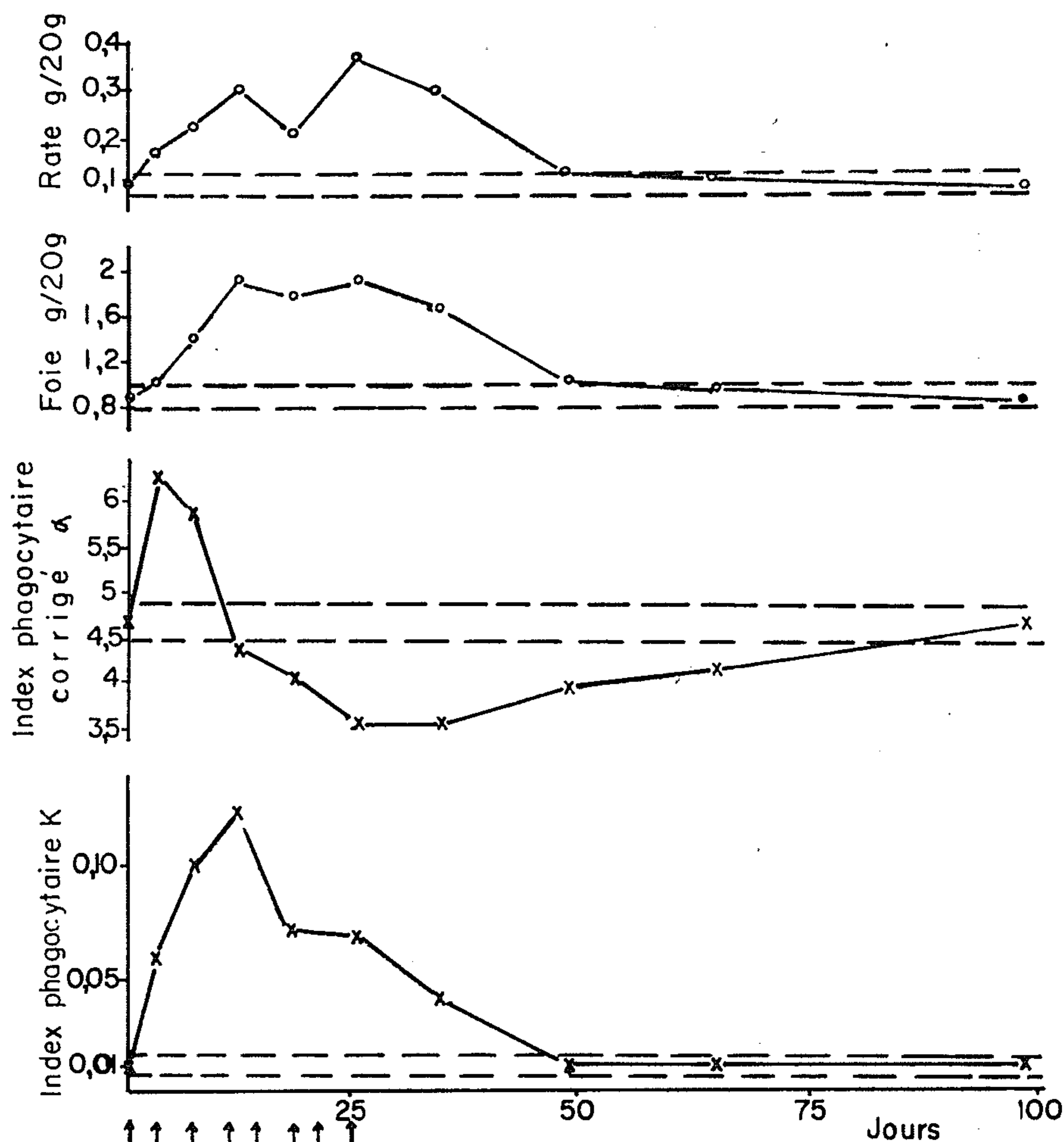


Fig. 2. — Effet d'injections intraveineuses répétées de 255 µg de *C. parvum* sur la fonction phagocytaire du S. R. E. (index K et α) et sur le poids des organes (foie et rate). Les flèches indiquent les jours des injections de *C. parvum.*

phages de la pulpe rouge de la rate. Chez les souris traitées, il en reste de même mais l'aspect et le nombre des cellules sont modifiés. Au maximum de l'index K, il y a hyperplasie des cellules de Kupffer et leur noyau est plus volumineux. Le foie présente de nombreux nodules d'infiltration histiocytaire localisés surtout autour des espaces portes. Dans la rate, il y a une forte hyperplasie de la pulpe rouge et de la pulpe blanche, augmentation du nombre des histiocytes et des lymphocytes dans les follicules, augmentation considérable du nombre des cellules géantes multinucléées (*photos* 1, 2, 3 et 4). Cet ensemble s'accentue jusqu'au 25e jour puis diminue et revient peu à peu à la normale.

Discussion. — L'injection de *C. parvum* tué provoque chez l'animal une très forte stimulation de l'activité phagocytaire du S. R. E. hépato-splénique. Comparé aux autres agents stimulants, on constate que c'est le plus puissant connu. L'état de stimulation s'en rapprochant le plus est celui de la maladie homologue, mortelle chez 100 % des animaux (7). Vient ensuite le B. C. G. vivant qui donne un pourcentage d'augmentation maximal de l'index K atteignant 500. Or l'injection unique de 255 μg de *C. parvum* donne une augmentation de 770 et l'injection totale de 2 mg du même donne une augmentation de 950 durant 50 jours. Nous disposons donc maintenant d'un agent puissant de stimulation du S. R. E.

Résumé et Conclusions. — L'injection intraveineuse de 255 μg de *C. parvum* tué provoque chez la Souris une stimulation intense et prolongée de l'activité phagocytaire du S. R. E. avec augmentation du poids du foie et de la rate. Quatre injections répétées de la même dose augmentent encore cette stimulation. L'expression histologique de cette stimulation est une infiltration lympho-histiocytaire du foie et de la rate. Comparé avec les autres agents stimulants, *C. parvum* se révèle comme le plus actif connu.

(*) Séance du 17 juin 1963.
(1) Avec l'aide technique de Mlle H. Thouvenot.
(2) A.-R. Prévot, *Ergeb. Mikrob.*, 33, 1960, p. 1-48.
(3) A.-R. Prévot, J.-C. Levaditi, O. Nazimoff et H. Thouvenot, *Ann. Inst. Pasteur*, 94, 1958, p. 405.
(4) B. N. Halpern, G. Biozzi, G. Mene et B. Benacerraf, *Ann. Inst. Pasteur*, 80, 1951, p. 582.
(5) G. Biozzi, B. Benacerraf et B. N. Halpern, *Brit. J. Exp. Path.*, 34, 1953, p. 441-457.
(6) Préparé par Gunther-Wagner, Hanovre, Allemagne.
(7) J. Howard (sous presse).

(*Institut Pasteur, Service des Anaérobies,*
Collège de France, Chaire de Médecine expérimentale,
Hôpital Broussais et *Centre de Recherches allergiques et immunologiques*
de l'Institut National d'Hygiène et du C. N. R. S.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Un théorème de catégorie dans la théorie ergodique.* Note (*) de Mme **Alexandra Ionescu Tulcea**, transmise par M. Paul Montel.

1. Soient $X = [0, 1]$, $\mathcal{B}$ la tribu des ensembles mesurables Lebesgue, μ la mesure de Lebesgue. Soit $\mathcal{S}$ l'espace vectoriel des fonctions réelles et $\mathcal{B}$-mesurables définies sur X, muni de l'écart ρ défini par

$$\rho(f, g) = \int_X \frac{|f-g|}{1+|f-g|}\, d\mu.$$

Soit $\mathcal{L}^1$ l'espace vectoriel des fonctions appartenant à $\mathcal{S}$, intégrables Lebesgue, muni de la semi-norme $f \to \|f\| = \int_X |f|\, d\mu$. Désignons par L^1 l'espace de Banach associé et par $f \to \tilde{f}$ l'application canonique de $\mathcal{L}^1$ sur L^1.

Appelons *automorphisme* toute application bijective τ de X sur X satisfaisant aux conditions suivantes : (i) si $E \in \mathcal{B}$, alors $\tau^{-1}(E) \in \mathcal{B}$ et $\tau(E) \in \mathcal{B}$; (ii) si $A \in \mathcal{B}$ et $\mu(A) = 0$, alors $\mu(\tau^{-1}(A)) = \mu(\tau(A)) = 0$. L'ensemble $\mathcal{A}$ des automorphismes est un groupe (pour la loi de composition usuelle $(\tau_1, \tau_2) \to \tau_1 \circ \tau_2$); désignons par e l'élément unité de ce groupe. Pour $\tau_1, \tau_2 \in \mathcal{A}$ écrivons $\tau_1 \equiv \tau_2$ si $\mu(\{x \mid \tau_1(x) \neq \tau_2(x)\}) = 0$; on définit ainsi une relation d'équivalence R dans $\mathcal{A}$ compatible avec la structure de groupe de $\mathcal{A}$. Désignons par $\tau \to \tilde{\tau}$ l'application canonique de $\mathcal{A}$ sur le groupe quotient $\mathcal{A}/R$.

Soit $\mathcal{L}(L^1, L^1)$ l'algèbre des applications linéaires continues (1) de L^1 dans L^1. Désignons par $\mathcal{G}$ l'ensemble des isométries invertibles positives de L^1, c'est-à-dire l'ensemble des $T \in \mathcal{L}(L^1, L^1)$ tels que : (j) $\|T\tilde{f}\| = \|\tilde{f}\|$ pour tout $\tilde{f} \in L^1$; (jj) $T(L^1) = L^1$; (jjj) $T\tilde{f} \geqq \tilde{0}$ si $\tilde{f} \in L^1$ et $\tilde{f} \geqq \tilde{0}$. L'ensemble $\mathcal{G}$ est un groupe multiplicatif; désignons par I l'opérateur identique (= l'élément unité de $\mathcal{G}$).

Pour tout $\tau \in \mathcal{A}$ désignons par $\mu \circ \tau^{-1}$ la mesure sur $\mathcal{B}$ définie par les équations $(\mu \circ \tau^{-1})(E) = \mu(\tau^{-1}(E))$, $E \in \mathcal{B}$; la mesure $\mu \circ \tau^{-1}$ est absolument continue par rapport à μ. Pour tout $\tau \in \mathcal{A}$ désignons par T_τ l'élément de $\mathcal{G}$ induit par τ; T_τ est défini par les équations $T_\tau f = f \circ \tau^{-1} . (d\mu \circ \tau^{-1}/d\mu)$, $f \in \mathcal{L}^1$ ($d\mu \circ \tau^{-1}/d\mu$ est la dérivée de Radon-Nikodym de $\mu \circ \tau^{-1}$ par rapport à μ). D'après un théorème de S. Banach (2),

l'application $\tau \to T_\tau$ est une représentation du groupe $\mathcal{A}$ *sur* le groupe $\mathcal{G}$. En outre, pour $\tau_1, \tau_2 \in \mathcal{A}$, on a $T_{\tau_1} = T_{\tau_2}$ si et seulement si $\tau_1 \equiv \tau_2$. On en déduit que $\tilde{\tau} \to T_\tau$ est un isomorphisme de $\mathcal{A}/R$ sur $\mathcal{G}$.

2. Soient $\tau \in \mathcal{A}$, $E \in \mathcal{B}$, $n \in N^* = \{1, 2, 3, \ldots\}$. Nous disons que E est un *ensemble s-admissible d'ordre n pour* τ si : (1) les ensembles de la suite $(\tau^i(E))_{0 \leq i \leq n-1}$ sont deux à deux disjoints; (2) $\mu\left(\bigcup_{0 \leq i \leq n-1} \tau^i(E)\right) = 1$; (3) $d\mu \circ \tau^{-1}/d\mu$ est constante (presque partout) sur chacun des ensembles de la suite $(\tau^i(E))_{0 \leq i \leq n-1}$. Pour un pareil ensemble, posons

$$\Delta(E, \tau) = \sup_{0 \leq i \leq n-1} \mu(\tau^i(E)).$$

Un automorphisme τ est dit *périodique* s'il existe $n \in N^*$ tel que $\tau^n \equiv e$. Désignons par $\mathfrak{T}$ l'ensemble des $T = T_\tau \in \mathcal{G}$ tels que τ soit périodique; $T_\tau \in \mathfrak{T}$ si et seulement si il existe $n \in N^*$ tel que $T_\tau^n = I$. Désignons par $\mathfrak{T}_p$ l'ensemble des $T = T_\tau \in \mathcal{G}$ possédant la propriété suivante : il existe $n \in N^*$ tel que pour presque tout $x \in X$, la suite $(\tau^j(x))_{0 \leq j < \infty}$ soit périodique de période stricte [3] n (l'entier n sera appelé la période stricte de τ). Désignons par $\mathfrak{T}_s$ l'ensemble des $T = T_\tau \in \mathfrak{T}_p$ possédant la propriété suivante : si $n \in N^*$ est la période stricte de τ, alors il existe un ensemble s-admissible d'ordre n pour τ. On a $\mathfrak{T}_s \subset \mathfrak{T}_p \subset \mathfrak{T} \subset \mathcal{G}$.

3. Désignons par **T** la topologie sur $\mathcal{G}$ induite par la topologie forte de $\mathcal{L}(L^1, L^1)$; muni de cette topologie, $\mathcal{G}$ est un groupe topologique. En outre, il existe une distance sur $\mathcal{G}$ compatible avec la topologie **T**, pour laquelle $\mathcal{G}$ est complet [4]. En particulier, $\mathcal{G}$ est un *espace de Baire*. Dans ce qui suit, on supposera toujours $\mathcal{G}$ muni de la topologie **T**.

Le théorème 1 est utilisé essentiellement dans la démonstration du théorème 2 :

THÉORÈME 1. — *L'ensemble $\mathfrak{T}_s$ est dense dans $\mathcal{G}$. De plus, pour tout $S \in \mathcal{G}$, voisinage V de S et $p \in N^*$, il existe $T_\xi \in V \cap \mathfrak{T}_s$ tel que : (1) la période stricte n de ξ est $\geq p$; (2) il existe un ensemble $E \in \mathcal{B}$, s-admissible d'ordre n pour ξ tel que $\Delta(E, \xi) \leq 1/p$* [5].

Pour tout $T \in \mathcal{G}$ et $(n, m) \in N^* \times N^*$, $n \leq m$, définissons la fonction $T^{(n,m)} \in \mathfrak{S}$ comme suit : $T^{(n,m)}(x) = \sup_{n \leq j \leq m} (T^j 1(x)/j)$; l'application $T \to T^{(n,m)}$ de $\mathcal{G}$ dans $\mathfrak{S}$ est continue pour chaque paire $(n, m) \in N^* \times N^*$, $n \leq m$.

THÉORÈME 2. — *Soient $k \in N^*$, $\mathfrak{N}_k = \bigcap_{k \leq n \leq m} \{T \in \mathcal{G} \mid \rho(T^{(n,m)}, 0) \leq 1/5\}$.*

Alors $\mathfrak{N}_k$ est un ensemble fermé rare dans $\mathcal{G}$, donc $\mathfrak{N} = \bigcup_{k \in N^*} \mathfrak{N}_k$ est un ensemble maigre (= ensemble de première catégorie) dans $\mathcal{G}$.

Soit $T = T_\tau \in \mathcal{G}$. Nous disons que « T *admet une mesure totalement σ-finie invariante équivalente à* μ » s'il existe une mesure $\nu \geq 0$ sur $\mathcal{B}$, totalement σ-finie, équivalente à μ et telle que $\nu(\tau^{-1}(E)) = \nu(E)$ pour tout $E \in \mathcal{B}$.

Nous disons que « *le théorème ergodique individuel est vrai pour* T » si pour tout $f \in \mathcal{L}^1$, $\lim_{n\to\infty} (f(x) + Tf(x) + \ldots + T^n f(x))/(n+1)$ existe presque partout.

THÉORÈME 3. — *L'ensemble des isométries* $T \in \mathcal{G}$ *pour lesquelles le théorème ergodique individuel est vrai est un ensemble maigre dans* $\mathcal{G}$. *Donc l'ensemble des isométries* $T \in \mathcal{G}$ *qui admettent une mesure totalement* σ*-finie invariante équivalente à* μ, *est un ensemble maigre dans* $\mathcal{G}$.

Le théorème 3 est une conséquence du théorème 2 ci-dessus. En effet, il suffit de remarquer que pour $T \in \mathcal{G}$ on a les implications suivantes : « T admet une mesure totalement σ-finie invariante, équivalente à μ » $\Rightarrow$ « Le théorème ergodique individuel est vrai pour T » $\Rightarrow$ « $\lim_{n\to\infty} T^n 1(x)/n = 0$ presque partout » $\Rightarrow$ « $T \in \mathcal{N}$ ».

4. Dans un certain sens le théorème 3 généralise et unifie les résultats de D. S. Ornstein [6] et de R. V. Chacon [7]; dans son article, R. V. Chacon donne des exemples de contractions positives $T \in \mathcal{L}(L^1, L^1)$ pour lesquelles le théorème ergodique individuel n'est pas vrai. La démonstration de nos théorèmes est directe et n'utilise pas l'existence des exemples concrets construits par D. S. Ornstein et par R. V. Chacon. En ce qui concerne les résultats de cette Note, *voir* aussi l'article de P. R. Halmos [8].

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) Pour $T \in \mathcal{L}(L^1, L^1)$, $\tilde{f} \in L^1$, la notation Tf désignera un représentant de la classe $T\tilde{f}$.

(2) *Voir* S. BANACH, *Théorie des opérations linéaires*, Warszawa, 1932, p. 178.

(3) Soient Y un ensemble et $(y_j)_{0\leq j<\infty}$ une suite périodique d'éléments de Y. Nous appelons période stricte de $(y_j)_{0\leq j<\infty}$ le plus petit des entiers $n \in N^*$, tels que $y_{j+n} = y_j$ pour tout $0 \leq j < \infty$.

(4) Il suffit de prendre un ensemble dénombrable $\mathcal{E} = \{E_1, E_2, \ldots, E_k, \ldots\} \subset \mathcal{B}$ dense dans $\mathcal{B}$ (pour la topologie définie par l'écart $(E, F) \to \mu(E \Delta F)$) et de poser

$$d(S, T) = \sum_{k\in N^*} \frac{1}{2^k}\left(\| S\varphi_{E_k} - T\varphi_{E_k} \| + \left\| \overset{-1}{S}\varphi_{E_k} - \overset{-1}{T}\varphi_{E_k} \right\|\right) \qquad (S, T \in \mathcal{G}).$$

(5) Nous avons utilisé dans la démonstration de ce théorème le résultat suivant, pas encore publié, dû à C. E. Linderholm : *Pour tout* $\tau \in \mathcal{C}$ *et* $\varepsilon > 0$ *il existe* $\zeta \in \mathcal{C}$ *périodique tel que* $\mu(\{x \mid \zeta(x) \neq \tau(x)\}) \leq \varepsilon$.

(6) D. S. ORNSTEIN, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 66, 1960, p. 297-300.

(7) R. V. CHACON, *A class of linear transformations* (sous presse).

(8) P. R. HALMOS, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 67, 1961, p. 70-80.

(*Mathematics Department, University of Pennsylvania, Philadelphia 4, Pa., U.S.A.*)

ALGÈBRE. — *Définition et propriétés des annoïdes.*

Note (*) de M. **Leonidas Konguetsof**, présentée par M. Gaston Julia.

Introduction et étude des annoïdes, structures algébriques à opération partielle qui généralisent, à un certain point de vue, les structures d'anneaux.

Un ensemble E, non vide, est muni d'une *opération partielle*, notée $+$, si cette opération n'est définie que pour certains couples ordonnés (x, y) d'éléments de E; si $x + y$ existe, nous dirons que x *est addible avec* y et nous écrirons $x \#\!\!= y$ ou bien $x \equiv y \ (\mathrm{mod}\ \#\!\!=)$.

Définition 1. — Un *annoïde* est un ensemble A muni d'une addition partielle et d'une multiplication, partout définie, qui satisfont aux conditions suivantes :

1. A est un demi-groupe multiplicatif (non nécessairement commutatif) avec un annulateur o (qui sera appelé le *zéro* de A).

2. Si a est différent de o, l'ensemble R_a des $x \in A$ tels que $a \#\!\!= x$ est un groupe abélien par rapport à l'addition (avec, pour élément neutre, l'annulateur de A).

L'axiome 2 est équivalent au système d'axiomes $[2_1, 2_2, 2_3, 2_4]$ suivant :

2_1. $a \neq o,\ a \#\!\!= x,\ a \#\!\!= y \ \Rightarrow\ x \#\!\!= y,\ a \#\!\!= x + y,\ x + y = y + x$;

2_2. $a \neq o,\ a \#\!\!= x,\ a \#\!\!= y,\ a \#\!\!= z \ \Rightarrow\ (x + y) + z = x + (y + z)$;

2_3. $o \#\!\!= x,\ x \#\!\!= o$ et $o + x = x + o = x,\ \forall x \in A$;

2_4. Quel que soit $x \in R_a$, il existe $y \in R_a$ tel que $x \#\!\!= y$ et $x + y = y + x = o$.

3. $x \in R_a,\ x \neq o,\ x \#\!\!= y \ \Rightarrow\ y \in R_a$;

4. Quel que soit $a \neq o$, il existe x tel que $x \#\!\!= a$ et $x \neq o$;

5. La multiplication est distributive, des deux côtés, par rapport à l'addition, c'est-à-dire

$$x \#\!\!= y \ \Rightarrow\ \left\{\begin{matrix} zx \#\!\!= zy, & zx + zy = z(x + y) \\ xz \#\!\!= yz, & xz + yz = (x + y)z \end{matrix}\right\} \quad (\forall z \in A).$$

Un anneau est évidemment un annoïde ($\#\!\!=$ est la relation universelle), un corpoïde ([3]) est également un annoïde. Mais la notion d'annéloïde ([1]), introduite par Fitting ([2]) (sous le nom de Bereuch) n'est ni plus générale, ni plus particulière que celle d'annéloïde.

Proposition 1. — *Dans un annoïde* A, *l'addibilité est une relation réflexive et symétrique; c'est une relation transitive dans* $A^* = A - \{o\}$.

Nous dirons que l'addibilité, dans un annoïde, est une relation *presque transitive*.

Corollaire. — *L'addibilité est une relation d'équivalence dans* A^*.

Définition 2. — Dans un annoïde A, l'ensemble R_a sera appelé *la classe d'addibilité* de l'élément $a \in A$.

Du corollaire précédent et de la définition d'un annoïde, on déduit qu'*un annoïde* A *est un anneau si et seulement s'il existe un élément* $\neq$ o *de* A *qui est addible avec tous les éléments de* A.

Proposition 2. — *Dans un annoïde unitaire* A, *l'ensemble* R_e, *où* e *est l'élément unité de* A, *est un anneau unitaire.*

Démonstration. — Soient x, $y \in R_e$, c'est-à-dire $e \# x$, $e \# y$. D'après l'axiome 5, $e \# y$ entraîne $xe \# xy$. Si $x = 0$, nous avons $xy = 0$; donc $xy \in R_e$. Si $x \neq 0$, les relations $e \# x$, $x \neq 0$, $x \# xy$ entraînent, d'après l'axiome 3, $xy \in R_e$. Quels que soient x, y, $z \in R_e$ on a $x(yz) = (xy)z$, puisque R_e est un sous-ensemble de A. La multiplication dans R_e est distributive par rapport à l'addition, puisqu'elle l'est dans A. Comme, de plus, R_e est, d'après l'axiome 2, un groupe additif abélien, il en résulte que $R_e = \{ x; x \in A; e \# x \}$ est un anneau unitaire.

Proposition 3. — *La relation d'addibilité dans un annoïde* A, *sans diviseurs de zéro, est compatible avec la multiplication, c'est-à-dire* $a \equiv b \pmod{\#}$ *et* $\gamma \equiv \delta \pmod{\#} \Rightarrow a\gamma \equiv b\delta \pmod{\#}$.

Proposition 4. — *Soit* A *un annoïde. Dans l'ensemble* $A^* = A - \{ 0 \}$ *les relations* $a \equiv b \pmod{\#}$, $\gamma \equiv \delta \pmod{\#}$, $a \equiv \gamma \pmod{\#}$ *entraînent* $b \equiv \delta \pmod{\#}$ *et* $a + \gamma \equiv b + \delta \pmod{\#}$.

Théorème 1. — *Soient* A_1, A_2, *deux annoïdes, sans diviseurs de zéro et soient* 0_1, 0_2 *leurs zéros respectifs. L'ensemble* A *constitué par les couples* (a_1, a_2) *où* $a_1 \in A_1^* = A_1 - \{ 0_1 \}$ *et* $a_2 \in A_2^* = A_2 - \{ 0_2 \}$ *et par le couple* $(0_1, 0_2)$, *muni de la relation d'addibilité, de l'addition partielle et de la multiplication définies par*

$$(a_1, a_2) \# (b_1, b_2) \iff a_1 \#_1 b_1, \quad a_2 \#_2 b_2;$$
$$(a_1, a_2) + (b_1, b_2) = (a_1 +_1 b_1, a_2 +_2 b_2);$$
$$(a_1, a_2) . (b_1, b_2) = (a_1 ._1 b_1, a_2 ._2 b_2)$$

(où $\#_1$, $\#_2$, $+_1$, $+_2$; $._1$, $._2$ *sont respectivement les relations d'addibilité les additions partielles et les multiplications dans* A_1 *et* A_2) *est aussi un annoïde.*

Théorème 2. — *Si* A *est un annoïde, le produit cartésien* $\{ 0 \} \times A$ *où* o *est le zéro de* A, *muni de la relation d'addibilité, de l'addition partielle et de la multiplication définies par*

$$(0, a) \# (0, b) \iff a \# b,$$
$$(0, a) + (0, b) = (0, a + b),$$
$$(0, a) . (0, b) = (0, ab)$$

est un annoïde. (Il en est de même du produit cartésien $A \times \{ 0 \}$ muni de la relation d'addibilité, de l'addition partielle et de la multiplication définies symétriquement).

Théorème 3. — *Soit* A *un annoïde et soit* $\mathfrak{S}$ *une relation d'équivalence, compatible avec l'addition partielle et la multiplication et qui respecte, en outre, l'addibilité. Si, pour tout* $x \neq o$, *on a* $x \not\equiv o \pmod{\mathfrak{S}}$, *l'ensemble quotient* $A/\mathfrak{S}$, *muni de la relation d'addibilité, de l'addition partielle et de la multiplication définies par*

$$C_a \# C_b \iff \{ x \in C_a,\ y \in C_b \text{ entraînent } x \# y \};$$
$$C_a + C_b = C_{a+b};$$
$$C_a . C_b = C_{ab} \qquad \text{quels que soient } C_a \text{ et } C_b \in A/\mathfrak{S}$$

est aussi un annoïde, appelé annoïde-quotient ou annoïde des classes résiduelles modulo $\mathfrak{S}$.

Proposition 5. — *Les notations étant les mêmes qu'au théorème* 3, $x \in C_a$ *et* $y \in C_a$ *entraînent* $x \# y$.

Démonstration. — On a $x \equiv a \pmod{\mathfrak{S}}$, $y \equiv a \pmod{\mathfrak{S}}$ et $a \# a$ (réflexivité de l'addibilité); ce qui entraîne, puisque $\mathfrak{S}$ respecte l'addibilité, $x \# y$. D'où, quel que soit $a \in A$, on a $C_a \subsetneq R_a$. En effet, si $a \neq o$, alors o est contenu dans R_a et n'appartient pas à C_a. Si $a = o$, on a $R_a = A$ et $C_a = \{ o \}$ et l'inclusion stricte résulte du fait que $A \neq \{ o \}$.

Théorème 4. — *Dans un annoïde* A, *soit* $\mathfrak{S}$ *une relation d'équivalence telle que pour tout* $x \neq o$ *on a* $x \not\equiv o \pmod{\mathfrak{S}}$. *Si l'ensemble quotient* $A/\mathfrak{S}$, *muni de la relation d'addibilité, de l'addition partielle et de la multiplication définies par*

$$C_a \# C_b \implies \{ x \in C_a,\ y \in C_b \text{ entraînent } x \# y \};$$
$$C_a + C_b = C_{a+b},\ C_a . C_b = C_{ab} \qquad \text{quels que soient } C_a,\ C_b \in A/\mathfrak{S}$$

est aussi un annoïde, l'équivalence $\mathfrak{S}$ *respecte l'addibilité et elle est compatible avec l'addition partielle et la multiplication.*

Démonstration. — Nous allons démontrer que :

I. $a \equiv b \pmod{\mathfrak{S}}$, $\gamma \equiv \delta \pmod{\mathfrak{S}}$, $a \# \gamma \Rightarrow b \# \delta$, $a + \gamma \equiv b + \delta \pmod{\mathfrak{S}}$;

II. $a \equiv b \pmod{\mathfrak{S}}$, $\gamma \equiv \delta \pmod{\mathfrak{S}} \Rightarrow a\gamma \equiv b\delta \pmod{\mathfrak{S}}$.

Puisque $A/\mathfrak{S}$ est un annoïde, l'addibilité dans $A/\mathfrak{S}$ est réflexive, c'est-à-dire que $C_a \# C_a$ quel que soit $a \in A$. Par conséquent, $x \in C_a$, $y \in C_a$ entraînent

$$x \# y; \tag{1}$$

d'où

$$C_a \subset R_a. \tag{2}$$

L'inclusion (2) est stricte, puisque, si $a \neq o$, $o \in R_a$ et $o \notin C_a$ et si $a = o$, on a $R_0 = A$ et $C_0 = \{ o \}$, en raison de l'hypothèse faite sur $\mathfrak{S}$.

Démontrons l'implication I. Soient $a \equiv b \pmod{\mathfrak{S}}$, $\gamma \equiv \delta \pmod{\mathfrak{S}}$, $a \# \gamma$, c'est-à-dire $b \in C_a$, $\delta \in C_\gamma$, $a \# \gamma$ par suite, à cause de (2), $b \in R_a$, $\delta \in R_a$; ce qui entraîne, si $a \neq o$, $b \# \delta$ et si $a = o$, on a $b = o$, d'où $b \# \delta$. On a aussi $C_a = C_b$, $C_\gamma = C_\delta$ et $C_a \# C_\gamma$, $C_b \# C_\delta$, à cause de (1); d'où $C_a + C_\gamma = C_b + C_\delta$ et $C_{a+\gamma} = C_{b+\delta}$, c'est-à-dire $a + \gamma \equiv b + \delta \pmod{\mathfrak{S}}$.

Démontrons l'implication II. Soient $a \equiv b \pmod{\mathcal{S}}$, $\gamma \equiv \delta \pmod{\mathcal{S}}$, c'est-à-dire $C_a = C_b$ et $C_\gamma = C_\delta$; d'où $C_a . C_\gamma = C_b . C_\delta$ et $C_{a\gamma} = C_{b\delta}$, par définition du produit de deux classes; d'où $a\gamma \equiv b\delta \pmod{\mathcal{S}}$.

THÉORÈME 5. — *Soit* A *un annoïde et soit* $\mathcal{S}$ *une relation d'équivalence dans* A *qui respecte l'addibilité. Si* C_a *est la classe d'équivalence modulo* $\mathcal{S}$ *d'un élément* $a \in A$ *et si* R_a *est la classe d'addibilité de* a, *on a* $C_a \subseteq R_a$.

COROLLAIRE 1. — *La relation d'addibilité est la moins fine des relations d'équivalence qui la respectent.*

COROLLAIRE 2. — *Les classes* C_x *modulo* $\mathcal{S}$, *où* $x \in R_a$, *forment une partition de* R_a $(a \in A)$.

PROPOSITION 6. — *Soit* A *un annoïde sans diviseurs de zéro. Soit* F *l'ensemble des applications définies dans un ensemble* E, *à valeurs dans* $A^* = A - \{ 0 \}$, *auquel on adjoint l'application :*

$$0 : \quad E \to \{0\};$$

alors, la relation d'addibilité, l'addition partielle et la multiplication définies par :

$$f \# g \iff \{f(x) \# g(x) \text{ quel que soit } x \in E\};$$

$$(f+g)(x) = f(x) + g(x) \quad \text{et} \quad (f.g)(x) = f(x).g(x) \quad \text{quel que soit } x \in E$$

déterminent, sur F, *une structure d'annoïde.*

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) BOURBAKI, *Algèbre*, chap. I, p. 138-139.

(2) H. FITTING, *Math. Ann.*, 107, 1933, p. 514-542.

(3) M. KRASNER, *Séminaire de la Théorie des corps valués*. Année 1953-1954, Faculté des Sciences de Paris.

(*Fondation Héllénique, 45, boulevard Jourdan, Paris, 14e*)

ALGÈBRE. — *Sur la localisation des zéros complexes des dérivées des polynomes combinaisons linéaires, à coefficients constants, de polynomes de Gegenbauer.* Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Dans un travail antérieur (1), nous avons donné une méthode permettant de former une matrice carrée M_n dont les valeurs propres sont les zéros d'une combinaison linéaire, à coefficients constants, de polynomes récurrents.

Dans ce qui suit nous supposons que les polynomes récurrents sont les polynomes $C_n^\nu(x)$ de Gegenbauer qui satisfont à la relation de récurrence

$$n C_n^\nu(x) - 2x(n+\nu-1) C_{n-1}^\nu(x) + (n-2+2\nu) C_{n-2}^\nu(x) = 0 \qquad (n \geqq 2),$$

où ν est un rationnel positif, avec

$$C_0^\nu(x) = 1, \qquad C_1^\nu(x) = 2\nu x.$$

Soit alors le polynome

$$Z_n(x) = C_n^\nu(x) + a_1 C_{n-1}^\nu(x) + \ldots + a_{n-1} C_1^\nu(x) + a_n,$$

où les a_k sont des constantes *réelles*.

La matrice M_n dont les valeurs propres sont les zéros de $Z_n(x)$ s'écrit

$$M_n = \begin{pmatrix} \dfrac{-na_1}{2(n+\nu-1)} & \dfrac{n-2+2\nu-na_2}{2(n+\nu-1)} & \dfrac{-na_3}{2(n+\nu-1)} & \cdots & \dfrac{-na_{n-2}}{2(n+\nu-1)} & \dfrac{-na_{n-1}}{2(n+\nu-1)} & \dfrac{-na_n}{2(n+\nu-1)} \\ \dfrac{n-1}{2(n+\nu-2)} & 0 & \dfrac{n-3+2\nu}{2(n-\nu-2)} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdots\cdots & . & \cdots\cdots & \cdots & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \dfrac{1}{\nu+1} & 0 & \dfrac{\nu}{\nu+1} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \dfrac{1}{2\nu} & 0 \end{pmatrix}.$$

En utilisant la méthode de Gerchgorin et en travaillant sur les lignes, il apparaît que les valeurs propres de M_n, donc les zéros de $Z_n(x)$, se situent dans la réunion (D) des domaines circulaires :

$$(\mathrm{D}) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \left| \dfrac{na_1}{2(n+\nu-1)} + z \right| \leqq \dfrac{|n-2+2\nu-na_2)| + n\sum\limits_{k=3}^{n} |a_k|}{2(n+\nu-1)}, \\ |z| \leqq 1, \\ |z| \leqq \dfrac{1}{2\nu}. \end{array} \right.$$

Supposons pour préciser les idées que $\nu \geqq 1/2$ (cas des polynomes de Legendre et des polynomes électrosphériques); le domaine (D) est alors

la réunion des disques :

$$(D)\qquad \begin{cases} \left|\dfrac{na_1}{2(n+\nu-1)}+z\right| \leqq \dfrac{|n-2+2\nu-na_2|+n\sum\limits_{k=3}^{n}|a_k|}{2(n+\nu-1)}, \\ |z| \leqq 1. \end{cases}$$

Dans le cas général où ces deux domaines ne sont pas disjoints, en ayant recours à des résultats établis antérieurement ([2]), il apparaît que les *zéros complexes* de $Z_n(x)$ se situent dans la réunion des domaines elliptiques

$$\frac{x^2}{2}+y^2-1 \leqq 0,$$

$$\frac{\left[x+\dfrac{na_1}{2(n+\nu-1)}\right]^2}{2R^2}+\frac{y^2}{R^2}-1 \leqq 0,$$

où l'on a posé

$$R=\frac{(n-2+2\nu-na_2)+\sum\limits_{k=3}^{n}|a_k|}{2(n+\nu-1)}.$$

Lorsque les deux domaines qui constituent (D) sont disjoints, ce qui veut

$$|a_1| > \frac{1}{n}\left[2(n+\nu-1)+(n-2+2\nu-na_2)+\sum_{k=3}^{n}|a_k|\right],$$

alors les zéros complexes de $Z_n(x)$ se situent uniquement (en raison de la réalité des a_k) dans le domaine elliptique

$$\frac{x^2}{2}+y^2-1 \leqq 0.$$

(*) Séance du 24 juin 1963.

([1]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3796.

([2]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2764.

ALGÈBRE. — *Sur les formes sesquilinéaires.*

Note (*) de M. **Rudolphe Bkouche**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Après avoir rappelé les définitions relatives aux formes sesquilinéaires, on donne des résultats sur les modules de formes sesquilinéaires sur un sous-anneau de l'anneau des endomorphismes. A est un anneau avec élément unité, et J un automorphisme involutif de A noté $\lambda \to \bar{\lambda}$; Z (A) désigne le centre de A; module signifie module unitaire.

1. Une forme sesquilinéaire pour J (¹) sur un A-module à gauche (resp. à droite) E est une application de $E \times E$ dans A : $(x, y) \to g(x, y)$, linéaire par rapport à y (resp. x), semi-linéaire par rapport à x (resp. y), c'est-à-dire que

$$g(\alpha x, \beta y) = \beta g(x, y)\,\bar{\alpha} \qquad [\text{resp. } g(x\alpha, y\beta) = \bar{\beta} g(x, y)\,\alpha].$$

On définit les applications semi-linéaires associées s et d de E dans E^*

$$g(x, y) = \langle sx, y\rangle = \overline{\langle dy, x\rangle}$$
$$\left[\text{resp. } g(x, y) = \langle x, sy\rangle = \overline{\langle y, dx\rangle}\right].$$

Si j est l'application canonique de E dans E^{**}, on a les relations

$$s = {}^t d \circ j, \qquad d = {}^t s \circ j.$$

Nous dirons que la forme g est *bijective* si s et d sont des bijections (ce qui implique que j est une bijection).

L'application $(x, y) \to \tilde{g}(x, y) = \overline{g(y, x)}$ est une forme sesquilinéaire sur E : forme J-transposée de g, les applications semi-linéaires associées sont

$$\tilde{s} = d, \qquad \tilde{d} = s.$$

La J-transposition est un semi-automorphisme involutif du Z (A)-module $\mathcal{L}_2^J(E; A)$ des formes sesquilinéaires pour J définies sur E.

Si g est une forme bijective, $\tilde{g}$ est une forme bijective.

Nous dirons que g est une forme hermitienne (resp. antihermitienne) si $g = \tilde{g}$ (resp. $g = -\tilde{g}$).

Si g est une forme bijective sur E, on définit la forme sesquilinéaire duale g sur le module dual E^* (¹)

$$\hat{g}(sx, sy) = g(x, y).$$

Les applications semi-linéaires associées à $\hat{g}$ sont alors $\overset{-1}{s}$ et $\overset{-1}{d}$.

On a la relation

$$\hat{\tilde{g}} = \tilde{\hat{g}}.$$

2. Soient E un A-module à gauche (resp. à droite), g une forme sesquilinéaire bijective sur E, et $f \in \mathcal{L}(E)$, on définit les *adjoints* f^* et ${}^*f$ de f :

$$f^* = \overset{-1}{d}\,{}^t f d, \qquad {}^*f = \overset{-1}{s}\,{}^t f s,$$

f^* adjoint à gauche, ${}^*f$ adjoint à droite.

Nous dirons que f est *monoadjoint* par rapport à g si $f^\star = {}^\star f$, si g est une forme hermitienne ou antihermitienne, tout endomorphisme est monoadjoint.

Un endomorphisme f monoadjoint est dit autoadjoint (resp. antiautoadjoint) (resp. unitaire) si $f^\star = f$ (resp. $f^\star = -f$) (resp. $f^\star = \overset{-1}{f}$). L'ensemble des automorphismes unitaires est un groupe U (g) : groupe g-unitaire.

Soit $f \in \mathcal{L}$ (E), alors

$$^\star f = \mathcal{R} f^\star \mathcal{R}^{-1},$$

avec $\mathcal{R} = \overset{-1}{s} d$: *automorphisme fondamental associé à* g; on démontre que $\mathcal{R}$ appartient au centre de U (g), et que l'ensemble des endomorphismes monoadjoints par rapport à g est le commutant C $(\mathcal{R})$ de $\mathcal{R}$ dans $\mathcal{L}$ (E).

Nous dirons que la forme g est *complète* si C $(\mathcal{R})$ est engendrée par U (g) [en tant que Z (A)-algèbre].

3. Soient E un A-module à gauche (resp. à droite), g une forme sesquilinéaire sur E, f un endomorphisme de E, on définit la forme sesquilinéaire gf

$$gf(x, y) = g(x, fy) \qquad [\text{resp. } gf(x, y) = g(fx, y)].$$

Si s et d (resp. s' et d') sont les applications semi-linéaires associées à g (resp. gf),

$$s' = {}^t f s, \qquad d' = df.$$

On démontre [2] :

THÉORÈME. — *L'application* $(g, f) \rightarrow gf$ *définit sur* $\mathcal{L}_2^1$ (E; A) *une structure de* $\mathcal{L}$ (E)*-module à droite. Si g est une forme bijective sur* E, *alors* $\mathcal{L}_2^1$ (E; A) *est le* $\mathcal{L}$ (E)*-module à droite monogène* $g\mathcal{L}$ (E) *et c'est un module fidèle.*

Soient E un A-module à gauche, E* le A-module à droite dual, alors $\mathcal{L}_2^1$ (E*; A) est un $\mathcal{L}$ (E*)-module à droite, donc un $\mathcal{L}$ (E)-module à gauche [en effet, la transposition est un antiautomorphisme d'anneau de $\mathcal{L}$ (E) dans $\mathcal{L}$ (E*)].

S'il existe des formes bijectives sur E, alors $\mathcal{L}_2^1$ (E; A) s'identifie à $[\mathcal{L}(E)]_d$ et $\mathcal{L}_2^1$ (E*; A) s'identifie à $[\mathcal{L}(E)]_s$. Dans ce cas, on définit une forme bilinéaire canonique sur $\mathcal{L}_2^1$ (E; A) $\times$ $\mathcal{L}_2^1$ (E*; A) telle que pour toute forme bijective g, on ait la relation

$$\langle g, \hat{\hat{g}} \rangle = I,$$

I désignant l'identité de E.

4. Soit $\mathcal{A}$ un sous-anneau de $\mathcal{L}$ (E) contenant l'identité de E, alors $\mathcal{L}_2^1$ (E; A) est un $\mathcal{A}$-module à droite; un sous-$\mathcal{A}$-module $\mathfrak{T}$ est dit stable si $g \in \mathfrak{T} \Rightarrow \tilde{g} \in \mathfrak{T}$.

Soit g une forme bijective sur E, nous dirons que $\mathfrak{A}$ est un sous-anneau stable par rapport à g si le sous-$\mathfrak{A}$-module monogène $g\mathfrak{A}$ est stable, on démontre :

Théorème. — *Pour que le sous-anneau* $\mathfrak{A}$ *soit stable par rapport à la forme bijective* g, *il faut et il suffit que les deux conditions suivantes soient satisfaites :*

a. $\mathcal{R} \in \mathfrak{A}$;

b. $\mathfrak{A}$ *est stable pour l'adjonction à droite* (*resp. à gauche*);

Si $\mathfrak{A}$ *est stable par rapport à* g, *le bicommutant* $\mathfrak{A}''$ *est stable, le commutant* $\mathfrak{A}'$ *est stable si et seulement si* $\mathcal{R}$ *appartient au centre de* $\mathfrak{A}$;

Si g *est une forme hermitienne, pour que* $\mathfrak{A}$ *soit stable par rapport à* g, *il faut et il suffit que* $\mathfrak{A}$ *soit stable pour l'adjonction.*

5. Soit g une forme sesquilinéaire sur un A-module E, et $f \in \mathcal{L}(\mathrm{E})$:

a. On dit que f est *autoadjoint* par rapport à g si $g(x, fy) = g(fx, y)$;

b. On dit que f est *antiautoadjoint* par rapport à g si $g(x, fy) = -g(fx, y)$;

c. On dit que f est *unitaire* par rapport à g si f est un automorphisme et $g(fx, fy) = g(x, y)$.

Lorsque g est une forme bijective, les définitions ci-dessus coïncident avec celles du paragraphe 2.

On notera $\mathfrak{J}(g)$ [resp. $\mathfrak{L}(g)$] [resp. $\mathrm{U}(g)$] l'ensemble des endomorphismes autoadjoints (resp. antiautoadjoints) (resp. unitaires) par rapport à g. $\mathrm{U}(g)$ est un groupe : groupe g-unitaires. $\mathfrak{J}(g)$ et $\mathfrak{L}(g)$ sont des A_0-modules, A_0 étant l'anneau des éléments J-invariants de Z (A).

On démontre :

Lemme. — *Soient* g *une forme sesquilinéaire sur* E, f *un endomorphisme autoadjoint par rapport à* g, C (f) *le commutant de* f *dans* $\mathcal{L}$ (E) :

a. Si $\varphi \in \mathrm{C}(f)$, f *est autoadjoint par rapport à la forme* $g\varphi$;

b. Si g *est une forme bijective et* f *autoadjoint par rapport à la forme* $g\varphi$, *alors* $\varphi \in \mathrm{C}(f)$.

On obtient un énoncé analogue en remplaçant autoadjoint par antiautoadjoint (resp. unitaire).

Si g est une forme bijective et φ un endomorphisme de E, on a les relations

$$\mathfrak{J}(g, g\varphi) \equiv \mathfrak{J}(g) \cap \mathfrak{J}(g\varphi) = \mathfrak{J}(g) \cap \mathrm{C}(\varphi),$$
$$\mathfrak{L}(g, g\varphi) \equiv \mathfrak{L}(g) \cap \mathfrak{L}(g\varphi) = \mathfrak{L}(g) \cap \mathrm{C}(\varphi),$$
$$\mathrm{U}(g, g\varphi) \equiv \mathrm{U}(g) \cap \mathrm{U}(g\varphi) = \mathrm{U}(g) \cap \mathrm{C}(\varphi).$$

Soient $\mathfrak{H}$ une famille d'endomorphismes de E, $\mathfrak{H}'$ le commutant de $\mathfrak{H}$ dans $\mathcal{L}$ (E), on notera $\mathfrak{T}^{\mathrm{J}}(\mathfrak{H})$ [resp. $\mathfrak{Q}^{\mathrm{J}}(\mathfrak{H})$] [resp. $\mathfrak{U}^{\mathrm{J}}(\mathfrak{H})$] l'ensemble des formes sesquilinéaires pour J sur E par rapport auxquelles tout élément de $\mathfrak{H}$ est autoadjoint (resp. antiautoadjoint) (resp. unitaire); alors à partir du lemme, on démontre :

THÉORÈME. — $\mathfrak{T}^J(\mathfrak{S})$, $\mathfrak{Q}^J(\mathfrak{S})$ *et* $\mathfrak{U}^J(\mathfrak{S})$ *sont des* $\mathfrak{S}'$*-modules à droite stables. Si l'un des modules ainsi définis contient une forme bijective sur* E, *alors c'est un module à droite monogène fidèle.*

Soit $\mathcal{G}$ une famille de formes sesquilinéaires sur E, on notera $\mathfrak{J}(\mathcal{G})$ [resp. $\mathfrak{L}(\mathcal{G})$] [resp. $U(g)$] l'ensemble des endomorphismes de E autoadjoints (resp. antiautoadjoints) (resp. unitaires) par rapport à toutes les formes de $\mathcal{G}$; $U(\mathcal{G})$ est un groupe; $\mathfrak{J}(\mathcal{G})$ et $\mathfrak{L}(\mathcal{G})$ sont des A_0-modules.

Si $\mathfrak{T} = g\mathcal{A}$, où g est une forme bijective, on démontre

$$\mathfrak{J}(\mathfrak{T}) = \mathfrak{J}(g) \cap \mathcal{A}', \qquad \mathfrak{L}(\mathfrak{T}) = \mathfrak{L}(g) \cap \mathcal{A}',$$
$$U(\mathfrak{T}) = U(g) \cap \mathcal{A}'$$

(*) Séance du 17 juin 1963.
(1) BOURBAKI, *Algèbre*, chap. IX, § 1.
(2) H. A. OSBORN, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 90, 1959, p. 485-498.

(*Institut Henri Poincaré,* 11, *rue Pierre Curie, Parie* 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la transformation de certains problèmes aux limites en problèmes de conditions initiales.* Note (*) de M. **Albert Amouyal**, présentée par M. Jean Leray.

On montre qu'il est possible de ramener la résolution d'un certain nombre de problèmes intégrodifférentiels avec conditions aux limites à la résolution de problèmes de conditions initiales. Les principes qui permettent une telle transmation vont être illustrés par le traitement d'un cas particulier.

1.1. Définition des problèmes. — Considérons l'équation de transport classique en neutronique

$$\mu \frac{\partial N(x, \mu)}{\partial x} + \sigma(x) N(x, \mu) = \frac{c(x)}{2} \int_{-1}^{+1} N(x, \mu') \, d\mu', \tag{1}$$

où $N(x, \mu)$ désigne la densité en phase ($0 \leqq x \leqq a$; $-1 \leqq \mu \leqq 1$). Les fonctions $\sigma(x)$ et $c(x)$ seront supposées mesurables, bornées et positives.

Si nous convenons de désigner par μ une variable de domaine de variation $(0, 1)$ et μ' une variable de domaine $(-1, 0)$, nous poserons

$$N(x, \mu) = N^{+}(x, \mu) \quad \text{pour} \quad 0 \leqq \mu \leqq 1,$$
$$N(x, \mu') = N^{-}(x, \mu') \quad \text{pour} \quad -1 \leqq \mu' < 0,$$

et nous appellerons P_1 le problème aux limites supposé bien posé dont la solution N vérifie (1) et les conditions

$$\begin{cases} (2.1) & N^{+}(0, \mu) = 0, \\ (2.2) & N^{-}(a, \mu') = \varphi(\mu'), \end{cases} \tag{2}$$

$\varphi(\mu')$ étant une fonction arbitraire.

Soit ξ un point de l'intervalle $(0, a)$, $\psi(\mu')$ une fonction donnée et P_2 le problème (bien posé) dont la solution $N_\xi(x, \mu)$ vérifie (1) pour $0 \leqq x \leqq \xi$ et les conditions aux limites

$$\begin{cases} (3.1) & N_\xi^{+}(0, \mu) = 0, \\ (3.2) & N_\xi^{-}(\xi, \mu') = \psi(\mu'). \end{cases} \tag{3}$$

La solution $N_\xi(x, \mu)$ du problème P_2 existe, est unique et dépend de manière linéaire et continue de $\psi(\mu')$.

Considérons, en particulier, la correspondance qui, à $\psi(\mu')$, associe $N_\xi^{+}(\xi, \mu)$. Cette correspondance est linéaire et continue, par exemple, pour la topologie de la convergence uniforme; le théorème des noyaux de Schwartz (1) montre qu'il existe un noyau distribution $F(\xi, \mu, \mu')$ tel que la correspondance précédente s'explicite sous la forme :

$$N_\xi^{+}(\xi, \mu) = \int_{-1}^{0} F(\xi, \mu, \mu') \, \psi(\mu') \, d\mu'. \tag{4}$$

Mais la solution $N(x, \mu)$ du problème P_1 pouvant être considérée pour tout ξ comme solution du problème P_2 pour lequel

$$\psi(\mu') = N^-(\xi, \mu'),$$

nous pouvons écrire

$$N^+(x, \mu) = \int_{-1}^{0} F(x, \mu, \mu')\, N^-(x, \mu')\, d\mu'. \tag{5}$$

1.2. Conditions vérifiées par $F(x, \mu, \mu')$. — Soit $N(x, \mu)$ solution de P_1; nous avons

$$(6)\quad \begin{cases} (6.1) \quad \mu \dfrac{\partial N^+}{\partial x} + \sigma N^+ = \dfrac{c}{2}\displaystyle\int_0^{+1} N^+(x, \mu)\, d\mu + \dfrac{c}{2}\displaystyle\int_{-1}^{0} N^-(x, \mu')\, d\mu', \\ (6.2) \quad \mu' \dfrac{\partial N^-}{\partial x} + \sigma N^- = \dfrac{c}{2}\displaystyle\int_0^{1} N^+(x, \mu)\, d\mu + \dfrac{c}{2}\displaystyle\int_{-1}^{0} N^-(x, \mu')\, d\mu'. \end{cases}$$

Portons l'expression (5) de $N^+(x, \mu)$ dans les équations (6.1) et (6.2) et éliminons $\partial N^-/\partial x$ entre les équations ainsi obtenues.

L'équation résultante s'écrit :

$$\int_{-1}^{0} G(x, \mu, \mu')\, N^-(x, \mu')\, d\mu' = 0, \tag{7}$$

avec

$$G(x, \mu, \mu') \equiv \mu \frac{\partial F}{\partial x} - \sigma \frac{\mu F}{\mu'} + \sigma F - \frac{c}{2}\left(1 - \int_{-1}^{0} \frac{\mu F}{\lambda'}(x, \mu, \lambda')\, d\lambda'\right)\left(1 + \int_0^1 F(x, \lambda, \mu')\, d\lambda\right).$$

Comme pour tout x, (7) est valable pour tout

$$N^-(x, \mu') \in \mathcal{D}_\mu([-1, 0]),$$

il en résulte que :

$$G(x, \mu, \mu') = 0. \tag{8}$$

Pour que $N^+(x, \mu)$ donné par (5) vérifie (2.1), il est nécessaire et suffisant que :

$$F(0, \mu, \mu') = 0. \tag{9}$$

1.3. Unicité du noyau $F(x, \mu, \mu')$. — F vérifie le problème P_3 formé de l'équation intégrodifférentielle non linéaire (8) et de la condition initiale (9) et les F forment une famille différentiable en x de noyaux d'applications linéaires continues, par exemple de l'espace des fonctions continues dans (— 1, 0) dans l'espace des fonctions continues dans (0, 1). L'existence d'une solution de ce problème résulte, comme nous l'avons vu plus haut, du théorème des noyaux de Schwartz; proposons-nous d'établir l'unicité de cette solution.

Dans ce but, considérons une solution quelconque F (x, μ, μ') de P_3; grâce à cette solution, définissons le problème (P_4) de condition initiale

$$\mu \frac{\partial N^-}{\partial x} + \sigma N^- = \frac{c}{2}\left[\int_{-1}^{0}\left[1 + \int_{0}^{1} F(x, \lambda, \mu')\, d\lambda\right] N^-\, d\mu'\right] \qquad (0 \leqq x \leqq \xi),$$

avec

$$N^-(\xi, \mu') = \psi(\mu'),$$

problème dont on peut montrer que, sous certaines conditions, il a une solution $N^-(x, \mu')$; définissons N^+ grâce à (5), on démontre que N^- et N^+ ainsi définis, vérifient les conditions (6.1) et (6.2) dans l'intervalle $(0 \leqq x \leqq \xi)$, en se servant du fait que F vérifie (8).

Il en résulte que la fonction N (x, μ) définie par :

$$N(x, \mu) = N^+(x, \mu) \qquad \text{pour } \mu \geqq 0,$$
$$N(x, \mu) = N^-(x, \mu') \qquad \text{pour } \mu < 0$$

est solution du problème (P_2) et, par suite, est unique, d'où l'unicité de $N^+(\xi, \mu)$, *ce qui permet de conclure à l'unicité de* F (ξ, μ, μ') (grâce à la correspondance biunivoque entre noyaux et applications linéaires).

1.4. Remarques :

Remarque 1. — Le problème P_1 a été ramené à la résolution des deux problèmes intégrodifférentiels avec condition initiale :

a. le problème P_3 pour obtenir (F);

b. le problème P_4 [avec $\xi = a$ et la condition $N^-(a, \mu) = \varphi(\mu)$] pour obtenir $N^-(x, \mu)$; d'où $N^+(x, \mu)$ grâce à (5).

Remarque 2. — La méthode se généralise aisément au problème (P'_1) défini par

$$(1') \qquad \mu \frac{\partial N}{\partial x} + \sigma N = \frac{c}{2}\int_{1}^{+1} N(x, \mu')\, d\mu' + q(x)$$

et les conditions

$$(2') \quad \begin{cases} (2'.1) & N(0, \mu) = \chi(\mu) \qquad \text{pour } \mu \geqq 0, \\ (2'.2) & N(a, \mu') = \varphi(\mu') \qquad \text{pour } \mu' \leqq 0. \end{cases}$$

Soit L (x, μ), la solution de (P'_1) obtenue pour $\varphi(\mu') = 0$. Chercher N (x, μ) solution du problème (P'_1) revient à chercher M (x, μ) = N (x, μ) — L (x, μ) solution du problème (P_1) pour laquelle la formule de représentation (5) de M^+ en fonction de M^- est valable. Posons

$$\Delta(x, \mu) = L^+(x, \mu) - \int_{-1}^{0} FL^-\, d\mu.$$

On en conclut pour N, la formule de représentation

$$N^- = \int_{-1}^{0} FN^-\, d\mu' + \Delta(x, \mu).$$

On peut montrer que $\Delta(x, \mu)$ vérifie l'équation intégrodifférentielle

$$\mu \frac{\partial \Delta}{\partial x} + \sigma \Delta = \left[1 - \int_{-1}^{0} \frac{\mu}{\lambda'} \mathrm{F}(x, \mu, \lambda') \, d\lambda' \right] \left[\frac{c}{2} \int_{0}^{1} \Delta(x, \lambda) \, d\lambda + q \right],$$

avec la condition

$$\Delta(0, \mu) = \chi(\mu) \qquad (\mu \geqq 0).$$

La résolution de ce problème de condition initiale prend place dans le cas de P'_1 entre les points a et b de la remarque 1.

Remarque 3. — Les mêmes idées sont applicables à une large classe de problèmes aux limites linéaires bien posés parmi lesquels nous citerons les problèmes différentiels, les problèmes de récurrences matricielles et toute une gamme de problèmes non stationnaires. Dans tous les cas, la première étape consiste à introduire une famille à un paramètre (ici ξ) de problèmes aux limites bien posés, dont le problème initial fait partie pour une valeur particulière du paramètre (ici $\xi = a$). Les mêmes idées se retrouvent, sous une forme différente, dans la méthode de l' « invariant imbedding » (2).

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) SCHWARTZ, *Proc. Int. Congress of Math.*, 1, 1950, p. 220-230.

(2) R. BELLMAN, KALABA et G. M. WING, *J. Math. Mech.*, 7, p. 149-162 et 741-756; 8, p. 249-262.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Un critère de convergence forte presque sûre des sommes d'éléments aléatoires indépendants dans un espace de Banach.* Note (*) de M. **Jean Delporte**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. Nous nous proposons d'étendre à tout espace de Banach $\mathfrak{X}$ un critère de convergence forte presque sûre précédemment démontré [1] pour l'espace (m) des suites bornées et ses sous-espaces fermés, ce critère s'énonçant de la manière suivante :

Soit $\{x_n(\omega)\}$ *une suite d'éléments aléatoires indépendants (e. a. i.)* [1] $\in \mathfrak{X}$, *d'espérance mathématique (e. m.) nulle, tels que*

$$\| x_n(\omega) \| \in L^p(\Omega) \quad \textit{pour un } p \geqq 1, \ \forall n;$$

désignons par $S_n(\omega)$ *la somme*

$$\sum_{j=1}^{n} x_j(\omega).$$

Alors

$$(1) \qquad E\| S_{n+k}(\omega) - S_n(\omega) \|^p \to 0 \quad \textit{quand } n \textit{ et } k \to +\infty$$

$$\Rightarrow \sum_{n=1}^{+\infty} x_n(\omega) \quad \textit{converge fortement presque sûrement (p. s.).}$$

La démonstration de ce critère repose sur la proposition suivante :

Proposition. — *Soient* $x(\omega)$ *et* $y(\omega)$ *deux e. a. i., d'e. m. nulle, tels que* $\| x(\omega) \|$ *et* $\| y(\omega) \| \in L^p(\Omega)$ *pour un* $p \geqq 1$ *et soit* A *un événement défini uniquement à partir de* $x(\omega)$; *alors on a l'inégalité suivante :*

$$(2) \qquad E[\| x(\omega) \|^p | A] \leqq E[\| x(\omega) + y(\omega) \|^p | A].$$

2. Nous rappelons d'abord succinctement quelques notions relatives aux mesures de probabilité sur les espaces de Banach.

Soit (Ω, S, P) un espace de probabilité, $x(\omega)$ et $y(\omega)$ deux e. a. définis sur Ω et à valeurs dans $\mathfrak{X}$, ces éléments aléatoires induisent sur $\mathfrak{X}$ des σ-algèbres que nous désignons respectivement par $\mathcal{F}$ et $\mathcal{G}$: $\mathcal{F}$ (resp. $\mathcal{G}$) est définie de la manière suivante :

Si $B \subset \mathfrak{X}$, $B \in \mathcal{F}$ (resp. $\mathcal{G}$) si $x^{-1}(B)$ [resp. $y^{-1}(B)$] $\in S$.

Désignons alors par $\mathcal{H} = \mathcal{F} \times \mathcal{G}$ la σ-algèbre produit relative à l'espace $\mathcal{Y} = \mathfrak{X} \times \mathfrak{X}$ et par ν la mesure induite par P sur $\mathcal{H}$ en posant

$$\nu(E) = P[z^{-1}(E)] \qquad (E \in \mathcal{H}).$$

z désignant le couple ordonné (x, y).

Soient ν_1 et ν_2 les mesures induites par ν respectivement sur $\mathcal{F}$ et $\mathcal{G}$. Dire que $x(\omega)$ et $y(\omega)$ sont des e. a. i. revient à supposer que $\nu = \nu_1 \times \nu_2$ mesure produit.

Rappelons, en outre, que ν_1 et ν_2 sont des L-mesures au sens de E. Mourier [2], si $\forall x^* \in \mathfrak{X}^*$, $x^*(x)$ [resp. $x^*(y)$] est une v. a.; en utilisant les définitions de E. Mourier, nous dirons de même que l'e. a. x (resp. y) est d'e. m. nulle si

$$\forall x^* \in x^*, \quad E[x^*(x)] = 0 \qquad (\text{resp.}\, E[x^*(y)] = 0).$$

Nous supposerons dans tout ce qui suit que les e. a. $x(\omega)$ intervenant dans nos résultats sont tels que $\| x(\omega) \|$ soit mesurable : on sait (E. Mourier, *op. cit.*, p. 168) que c'est notamment le cas si $\mathfrak{X}$ est séparable et pourvu d'une L-mesure.

3. Dans la démonstration de l'inégalité (2) nous ferons intervenir le théorème suivant énoncé par S. Banach [3] :

Dans tout espace de Banach $\mathfrak{X}$, à un élément quelconque $x \in \mathfrak{X}$ correspond une fonctionnelle linéaire x^* de norme 1, dépendant de x telle que

$$x^*(x) = \| x \|.$$

Si nous considérons, outre l'élément x, un autre élément y de $\mathfrak{X}$, il en découle immédiatement que :

$$x^*(x) = \| x \|, \tag{3}$$

$$x^*(x+y) \leqq \| x^* \|_* \| x+y \| \leqq \| x+y \|. \tag{4}$$

4. Ces résultats étant rappelés, soient $x(\omega)$ et $y(\omega)$ deux éléments aléatoires indépendants d'e. m. nulle, à valeurs dans $\mathfrak{X}$, ν_1 et ν_2 les mesures induites respectivement sur $\mathfrak{X}$ par ces e. a. supposés tels que

$$\| x(\omega) \|, \quad \| y(\omega) \| \quad \text{et} \quad \| x(\omega) + y(\omega) \|$$

soient mesurables.

Si l'on intègre $x^*(x+y)$ par rapport à la mesure ν_2 sur $\mathfrak{X}$, x^* joue le rôle d'une fonctionnelle fixe dans cette intégration, donc $x^*(x)$ est une constante; d'où les relations suivantes :

$$\int_{\mathfrak{X}} x^*(x)\, d\nu_2 = \| x \|, \tag{5}$$

$$\int_{\mathfrak{X}} x^*(y)\, d\nu_2 = x^*(E(y)) = 0; \tag{6}$$

additionnant ces relations, tenant compte de l'inégalité (4) et du fait que $\| y \| \in L^p(\Omega)$ $(p \geqq 1)$, il vient donc

$$\int_{\mathfrak{X}} x^*(x+y)\, d\nu_2 = \| x \| \leqq \int_{\mathfrak{X}} \| x+y \|\, d\nu_2. \tag{7}$$

Utilisant l'inégalité de Hölder, nous obtenons donc

$$\begin{cases} \| x \| \leqq \left[\int_{\mathfrak{X}} \| x+y \|^p\, d\nu_2 \right]^{\frac{1}{p}}, \\ \| x \|^p \leqq \int_{\mathfrak{X}} \| x+y \|^p\, d\nu_2 \qquad (p \geqq 1). \end{cases} \tag{8}$$

A désignant alors un événement défini uniquement à partir de $x(\omega)$, il suffit d'intégrer (8) sur A par rapport à la mesure ν_1 pour obtenir l'inégalité (2).

5. L'extension du critère de convergence forte p. s. est alors immédiate, car on prouve facilement les théorèmes suivants :

THÉORÈME I. — *Soit* $\{x_i(\omega)\}$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ *une suite d'e. a. i., d'e. m. nulle, définis sur* $\mathfrak{X}$, *tels que les mesures* ν_i *induites par ces e. a. soient des* L-*mesures et tels que pour tout* i

$$\| x_i(\omega) \| \in L^p(\Omega) \qquad (p \geqq 1),$$

alors, si $S_k(\omega) = \sum_{j=1}^{k} x_j(\omega)$, *on a*

$$\text{Prob}\Big[\omega;\ \sup_{1 \leqq k \leqq n} \| S_k(\omega) \| \geqq \varepsilon\Big] \leqq \frac{E \| S_n(\omega) \|^p}{\varepsilon^p}.$$

THÉORÈME II. — *Soit* $\{x_n(\omega)\}$ *une suite d'e. a. i., d'e. m. nulle, vérifiant les hypothèses précédentes; alors la condition*

$$E \| S_{n+k}(\omega) - S_n(\omega) \|^p \to 0 \quad \textit{quand } n \textit{ et } k \to \infty \textit{ pour un } p \geqq 1,$$

implique la convergence forte presque sûre de la série

$$\sum_{n=1}^{+\infty} x_n(\omega).$$

6. La proposition démontrée au paragraphe 4 permet de vérifier facilement que, pour $n \leqq m$,

$$E \| S_m(\omega) - S_n(\omega) \| \quad \text{croît avec } m \text{ et décroît avec } n.$$

Nous déduisons donc de cette remarque et du théorème II les deux corollaires suivants :

COROLLAIRE 1. — *S'il existe une sous-suite d'entiers positifs* $n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots$ *tendant en croissant vers l'infini lorsque* k *tend vers l'infini, telle que*

$$(9) \qquad E \| S_{n_{k+h}} - S_{n_k} \|^p \to 0$$

lorsque k *et* h *tendent vers l'infini, alors la série* $\sum_{n=1}^{+\infty} x_n(\omega)$ *converge fortement p. s.*

COROLLAIRE 2. — *S'il existe une sous-suite d'entiers positifs* $n_1, \ldots, n_k$ $(n_k \nearrow +\infty$ lorsque $k \nearrow +\infty)$ *telle que*

$$(10) \qquad \sum_{k=1}^{\infty} E \| S_{n_{k+1}} - S_{n_k} \| < +\infty,$$

alors la série $\sum_{n=1}^{+\infty} x_n(\omega)$ *converge fortement presque sûrement.*

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) J. DELPORTE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1567; 254, 1962, p. 1914. Nous y renvoyons pour les abréviations : e. a., e. m., p. s., e. a. i., etc.

(2) E. MOURIER, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 13, fasc. III, 1953, p. 161-244.

(3) S. BANACH, *Théorie des opérations linéaires*, Warszawa, 1932, p. 55, théor. 3.

ÉLASTICITÉ. — *Sur le problème de la flexion des plaques rectangulaires à épaisseur linéairement variable.* Note (*) de MM. **Henri Bastin** et **Paul Janssens**, transmise par M. Frans van den Dungen.

1. On considère (*fig.* 1) une plaque rectangulaire de côtés a, b et dont l'épaisseur $h(x, y)$ varie linéairement en fonction de y seulement

$$h = \alpha y + \beta.$$

Si l'on désigne par

$$D = \frac{E h^3}{12(1-\gamma^2)} = \varepsilon h^3$$

la rigidité de flexion (E, module de Young; γ, module de Poisson), la déflexion du feuillet moyen satisfait l'équation [1]

$$(1) \qquad D\omega^{IV}_{x^4} + 2D\omega^{IV}_{x^2y^2} + D\omega^{IV}_{y^4} + 2D'\omega'''_{yx^2} + 2D'\omega'''_{y^3} + D''\omega''_{y^2} + \gamma D''\omega''_{x^2} = q(x, y),$$

où $q(x, y)$ désigne la charge au point (x, y).

Plusieurs conditions aux limites peuvent être imposées à ω. Pour fixer les idées nous nous limiterons ici à la plaque simplement appuyée sur les bords $x = 0$ et $x = a$. La méthode de Lévy [2] permet dès lors de chercher une solution par développement en série de Fourier (les conditions aux limites permettent de se limiter ici à un développement en sinus)

$$(2) \qquad \omega = \sum_{n=1}^{\infty} Y_n(y) \sin n\pi \frac{x}{d}$$

après avoir développé en série la charge

$$(3) \qquad q = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n(y) \sin n\pi \frac{x}{d}.$$

La recherche de la solution revient donc à la détermination des coefficients $Y_n(y)$ dans (2).

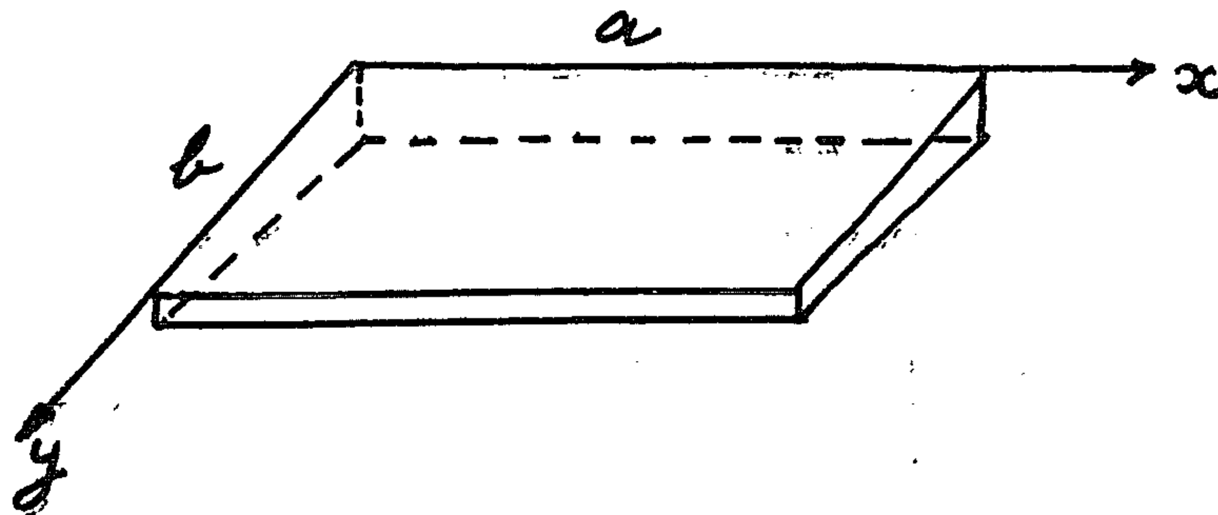


Fig. 1.

En posant $z = n(\pi/a)[y + (\beta/\alpha)]$ et en identifiant les coefficients de Fourier après avoir introduit les développements (2) et (3) dans (1), il vient pour $Y_n(y)$ (les dérivées étant prises par rapport à z)

$$(4)\quad z^2 Y_n^{\text{IV}} + 6z Y_n''' + (6 - 2z^2) Y_n'' - 6z Y_n' + (z^2 - 12\gamma) Y_n = \frac{1}{z a^2 n\pi}\,\frac{1}{z}\,\varphi_n\left(\frac{za}{n\pi} - \frac{\beta}{\alpha}\right),$$

où l'on remarquera immédiatement que l'indice n ne figure plus explicitement au premier membre.

Nous avons ainsi ramené le problème à la résolution de l'équation (4). Une solution du problème a été proposée par le Professeur H. Favre et ses collaborateurs [(3), (4)] : ils obtiennent les $Y_n(y)$ sous forme d'une double série entière en α et en y.

2. Dans cette Note, nous proposons une nouvelle méthode en vue de déterminer les coefficients Y_n de Lévy, qui d'une part, éviterait la difficulté du double développement en série et qui, d'autre part, présente certains avantages pratiques lors de la détermination numérique de la solution.

En appliquant la transformation de Laplace à (4), il vient, compte tenu des conditions aux limites,

$$(5)\quad (s^2 - 1)^2 S_n'' + 2s(s^2 - 1) S_n' - (12\gamma - 2) S_n = 2Y_0' + \Phi_n(s),$$

où

$$S_n(s) = \int_0^\infty e^{-sz} Y_n(z)\, dz,$$

les dérivées étant cette fois prises par rapport à s. $\Phi_n(s)$ désigne la transformée du second membre qui exige la connaissance des coefficients de la charge $\varphi_n(y)$ pour être explicitée. L'équation homogène de (5) admet pour solution

$$S_n^{\text{H}}(s) = C_1\left(\frac{s-1}{s+1}\right)^{\nu} + C_2\left(\frac{s-1}{s+1}\right)^{-\nu} \qquad \left(\nu = \frac{1}{2}\sqrt{12\gamma - 2}\right),$$

où C_1 et C_2 sont deux constantes arbitraires. Quelques calculs élémentaires permettent ainsi de trouver la solution générale de l'équation homogène de (4)

$$Y_n^{\text{H}}(y) = e^{-z}\{A\varphi(1-\nu, 2, 2z) + B\psi(1-\nu, 2, 2z) + C\varphi(1+\nu, 2, 2z) + D\psi(1+\nu, 2, 2z)\},$$

A, B, C, D étant quatre constantes arbitraires, $\varphi(a, c, x)$ et $\psi(a, c, x)$ deux solutions indépendantes de l'équation hypergéométrique confluente

$$xw'' + (c - x)w' - aw = 0.$$

[Nous avons adopté ici les définitions de Bateman (5) plutôt que les fonctions de Whittaker.]

Une solution de l'équation non homogène pourra s'obtenir dès lors d'après les $\varphi_n(y)$, soit directement par variation des constantes A, B, C, D, soit par transformation inverse sous forme de produit de convolution.

3. *Cas particuliers.* — Ils se présentent pour certaines valeurs du module de Poisson ($0 \leq \gamma \leq 0,5$) : pour $\gamma = 0$, $\nu = 1$ et $\varphi(0, 2, 2z) = 1$, tandis que $\varphi(2, 2, 2z) = e^{2z}$, les fonctions ψ s'expriment à l'aide d'exponentielles intégrales. Pour $\gamma = 1/6$, $\nu = 0$ et $\varphi(1, 2, 2z) = e^{2z}/2z$, les ψ s'exprimant toujours par exponentielles intégrales.

4. *Application.* — En vue de comparer les méthodes, nous avons étudié le même exemple que celui tabulé par H. Favre et W. Schuman ([4]) et nous avons repris les notations de ce travail; la plaque est supposée carrée ($a=b$), *posée* sur les quatre côtés, et soumise à la charge $q = \rho y$. La variable z prend des valeurs $> 2\pi$ et l'on pourra utiliser avec une très bonne approximation les expressions asymptotiques des fonctions hypergéométriques. On

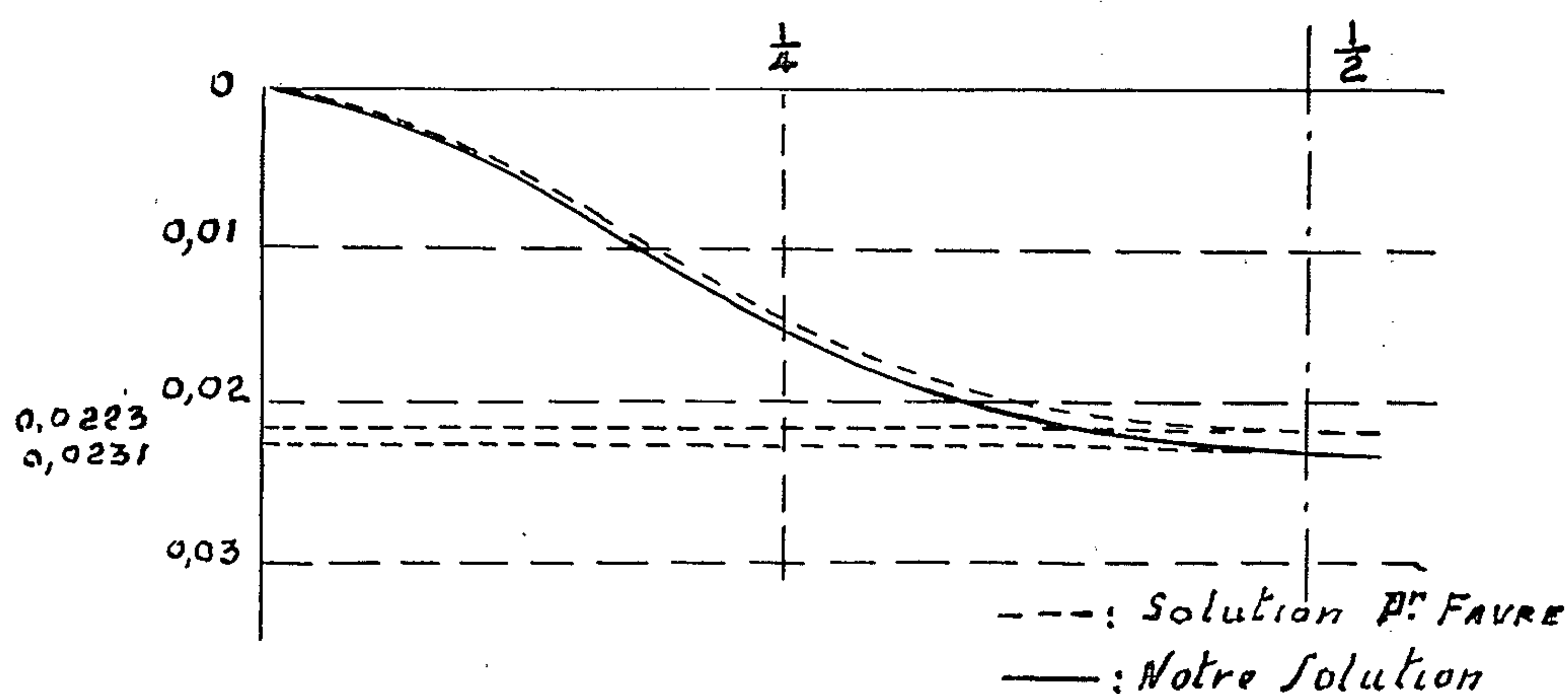


Fig. 2.

constatera encore que, sous la forme proposée ici, la série (2) converge très rapidement et deux termes suffisent pour atteindre une précision de 10^{-3}, même sur le bord de la plaque. Nous avons finalement calculé

$$\zeta_n = \frac{E h_0^3}{\rho a^5} \omega_n \quad \text{en fonction de} \quad \zeta = \frac{y}{d}.$$

On trouve, tous calculs faits,

$$\zeta_n \approx \frac{2(1-\gamma^2)}{\lambda^3 n^4 \pi^5} \left[(1 + 6n\pi) + (1 + 2n\pi)(2 + \xi) \sqrt{3(2+\xi)}\, e^{-(1-\xi)n\pi} \right].$$

La figure 2 compare les résultats des deux méthodes en représentant $\xi = \sum \xi_n$ pour $x = 1/2$ ($\gamma = 0,25$; $\lambda = d\alpha/2 = 0,2$).

On constate que les deux résultats coïncident à quelques pour-cent près.

(*) Séance du 17 juin 1963.

([1]) S. Timoshenko, *Théorie des plaques et des coques*, 1951, p. 187.

([2]) S. Timoshenko, *Ibid.*, p. 121.

([3]) H. Favre et B. Gilg, *Z. A. M. P.*, 3, 1952, p. 354.

([4]) H. Favre et W. Schuman, *Bull. Techn. Suisse Romande*, n° 11, 1955, p. 1.

([5]) Erdelyi, Magnus et coll., *Higher transcendental functions* (*Bateman projects*, I, p. 261).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement hypersonique, visqueux, compressible dans la couche de choc d'un obstacle de révolution à nez arrondi volant en atmosphère modérément raréfiée.* Note (*) de M. **Madan Mohan Oberai**, présentée par M. Henri Villat.

Cette Note fait suite à une Note précédente (1). Ici l'hypothèse de densité constante dans la couche de choc est abandonnée et les diverses grandeurs sont calculées en les développant en séries de puissances de $\alpha = [(\gamma - 1)(\gamma + 1)^{-1}]$.

1. Le nombre de Reynolds Re est défini par $\text{Re} = (\rho_\infty U_\infty a)\mu_*^{-1}$ où ρ_∞ et U_∞ sont la densité et la vitesse de l'écoulement amont uniforme, a est le rayon de courbure du nez de l'obstacle et μ_* le coefficient de viscosité évalué à la température de référence $c_p^{-1} U_\infty^2$ et les conditions du vol sont telles que le paramètre ε ($= \text{Re}^{-1}$) est modérément petit. La loi de variation de la viscosité avec la température est $\mu\mu_\infty^{-1} = CT^{1/2} T_\infty^{-1/2}$ et toutes les grandeurs sont rendues adimensionnelles au moyen des quantités de référence. La région entre le choc et l'obstacle est divisée en deux — une couche limite visqueuse adjacente à la paroi et une région non visqueuse qui est appelée « couche de choc proprement dite » —. Les diverses grandeurs ainsi que la distance de détachement et la forme de l'obstacle correspondant à un choc sphérique sont calculées en utilisant la condition d'adhérence sur la paroi et les conditions de choc modifiées (1) sur la face aval du choc.

2. La méthode consiste à supposer que les diverses grandeurs sont des fonctions des coordonnées polaires (r, θ) et des paramètres ε et α, telles que, si f représente une telle grandeur, alors

1° dans la couche de choc proprement dite :

$$f(r, \theta; \varepsilon, \alpha) = f^{(0)}(r, \theta; \alpha) + \varepsilon^{\frac{1}{2}} f^{(1)}(r, \theta; \alpha) + \varepsilon f^{(2)}(r, \theta; \alpha) + \ldots \quad \text{(développement distal)},$$

avec

$$f^{(i)}(r, \theta; \alpha) = f_0^{(i)}(r; \alpha) + \theta^2 f_2^{(i)}(r; \alpha) + \ldots \quad (i = 0, 1, 2, \ldots),$$

en outre, les f_j^i sont développables en séries entières de α (ou de $\alpha^{1/2}$);

2° dans la couche limite :

$$f\left(1 + \varepsilon^{\frac{1}{2}} \bar{r}, \theta; \varepsilon\right) = \bar{f}(\bar{r}, \theta; \varepsilon)$$
$$= \bar{f}^{(0)}(\bar{r}, \theta) + \varepsilon^{\frac{1}{2}} \bar{f}^{(1)}(\bar{r}, \theta) + \ldots \quad \text{(développement proximal)},$$

avec

$$\bar{f}^{(i)}(\bar{r}, \theta) = \bar{f}_0^{(i)}(\bar{r}) + \theta^2 \bar{f}_2^{(i)}(\bar{r}) + \ldots \quad (i = 0, 1, \ldots).$$

(Les fonctions $\bar{f}$ dépendent du paramètre α aussi, bien que cette dépendance n'ait pas été explicitée ci-dessus; leur ordre de grandeur par rapport à α est contrôlé par les conditions aux limites sur la frontière extérieure

de la couche limite, qui sont fournies par l'écoulement dans la couche de choc proprement dite.)

Excepté dans le cas de fluide parfait (représenté par $f^{(0)}$) l'étude est limitée au voisinage de l'axe de symétrie.

3. Voici les résultats principaux :

1° pour une étude détaillée de l'écoulement de fluide parfait, on introduit la coordonnée $\tilde{\theta}$ définie par la relation $\theta = \alpha^{1/2}\tilde{\theta}$; on trouve que :

la forme de l'obstacle est donnée par

$$r_b(\theta;\alpha) = 1 - \frac{11}{12}\alpha^2\tilde{\theta}^2 + O(\alpha^3);$$

la distance de détachement du choc est donnée par [2]

$$\Delta_0(\alpha) = \alpha\left\{1 - \sqrt{\frac{8}{3}}\alpha^{\frac{1}{2}} + \frac{36}{10}\alpha - \frac{785}{168}\sqrt{\frac{8}{3}}\alpha^{\frac{3}{2}} + O(\alpha^2)\right\}$$

et les valeurs prises sur la paroi par les diverses grandeurs sont :

la vitesse radiale ($w = -q_r$) :

$$w_0^{(0)} = \frac{11}{6}\sqrt{\frac{8}{3}}\alpha^{\frac{5}{2}}\tilde{\theta}^2 + O(\alpha^3);$$

la vitesse transversale ($v = q_\theta$) :

$$v_0^{(0)} = \alpha^{\frac{1}{2}}\tilde{\theta}\left\{\sqrt{\frac{8}{3}}\alpha^{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{8}{3}}\alpha^{\frac{3}{2}}\left(\frac{29}{168} - \frac{3}{2}\tilde{\theta}^2\right) + O(\alpha^2)\right\};$$

la pression :

$$p_0^{(0)} = 1 - \alpha\left(\frac{1}{2} + \frac{4}{3}\tilde{\theta}^2\right) + \alpha^2\left\{\frac{1}{8} - \frac{71}{63}\tilde{\theta}^2 + \text{terme en } \tilde{\theta}^4\right\} + O\left(\alpha^{\frac{5}{2}}\right);$$

la densité :

$$\rho_0^{(0)} = \frac{1}{\alpha} + \left(\frac{1}{2} - \frac{4}{3}\tilde{\theta}^2\right) + \alpha\left\{-\frac{3}{8} + \text{termes en } \tilde{\theta}^2, \tilde{\theta}^4\right\} + O\left(\alpha^{\frac{3}{2}}\right);$$

l'enthalpie :

$$h_0^{(0)} = \frac{1}{2} + \alpha^2\left(\text{termes en } \tilde{\theta}^2, \tilde{\theta}^4\right) + O\left(\alpha^{\frac{5}{2}}\right);$$

2° pour une paroi thermiquement isolée les problèmes de la couche limite (en première ainsi qu'en seconde approximation) se réduisent à l'intégration des mêmes équations différentielles ordinaires du troisième ordre que dans le cas incompressible [[3], [4]];

3° dans l'écoulement de déplacement (représenté par $f^{(1)}$), la contribution à la distance de détachement du choc est $\varepsilon^{1/2}\Delta_1(\alpha)$, où

$$\Delta_1(\alpha) = \beta_0 3^{\frac{1}{4}}(8)^{-\frac{1}{2}}\alpha^{\frac{1}{4}}\left(1 + \frac{223}{336}\alpha + O(\alpha^2)\right),$$

avec

$$\beta_0 = 0,80455$$

et les valeurs prises sur la paroi par les diverses grandeurs sont :

$$w_\delta^{(1)} = \beta_0 3^{-\frac{1}{4}} \alpha^{\frac{3}{4}} \left\{ -2 + \frac{55}{168}\alpha + O\left(\alpha^{\frac{3}{2}}\right) \right\},$$

$$v_\delta^{(1)} = \beta_0 3^{\frac{1}{4}} 8^{-\frac{1}{2}} \alpha^{-\frac{3}{4}} \left\{ -1 + \frac{1289}{336}\alpha + O\left(\alpha^{\frac{3}{2}}\right) \right\},$$

$$p_\delta^{(1)} = O\left(\alpha^{\frac{5}{4}}\right), \qquad \rho_\delta^{(1)} = O\left(\alpha^{\frac{1}{4}}\right), \qquad h_\delta^{(1)} = O\left(\alpha^{\frac{5}{4}}\right).$$

4. Quant aux grandeurs $f^{(2)}$, nous avons formé les équations qui les régissent et les conditions aux limites. Mais du fait que les conditions de choc modifiées ne s'expriment pas de façon simple en séries de puissances de α, il se peut que ce système doive être résolu numériquement; cette résolution permettra d'obtenir la contribution $\varepsilon\Delta_2$ à la distance de détachement (la distance de la surface de l'obstacle au point dans le choc où la vitesse de la structure interne d'ordre zéro est sonique). Rappelons que Δ_2 tient compte à la fois de la couche limite en seconde approximation et de l'épaisseur du choc.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) M. M. OBERAI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3416.

(2) Ce résultat s'exprime aussi sous la forme suivante :

$$\frac{\Delta_0(\alpha)}{R_0} = \alpha \left\{ 1 - \sqrt{\frac{8}{3}}\alpha^{\frac{1}{2}} + \frac{26}{10}\alpha - \frac{449}{168}\sqrt{\frac{8}{3}}\alpha^{\frac{3}{2}} + O(\alpha^2) \right\}.$$

[où $R_0 = 1 + \Delta_0(\alpha)$ est le rayon du choc] qu'on pourrait comparer avec le résultat correspondant pour un choc paraboloïdal obtenu par W. D. CHESTER, *J. Fluid Mechanics*, 1, Pt 5, 1956, p. 494 :

$$\frac{\Delta_0(\alpha)}{R_0} = \alpha \left\{ 1 - \sqrt{\frac{8}{3}}\alpha^{\frac{1}{2}} + \frac{26}{10}\alpha - \frac{463}{168}\sqrt{\frac{8}{3}}\alpha^{\frac{3}{2}} + O(\alpha^2) \right\}$$

(3) M. VAN DYKE, *J. Fluid Mechanics*, 14, Pt 4, 1962, éq. (2.4) et (2.13)-(2.15).

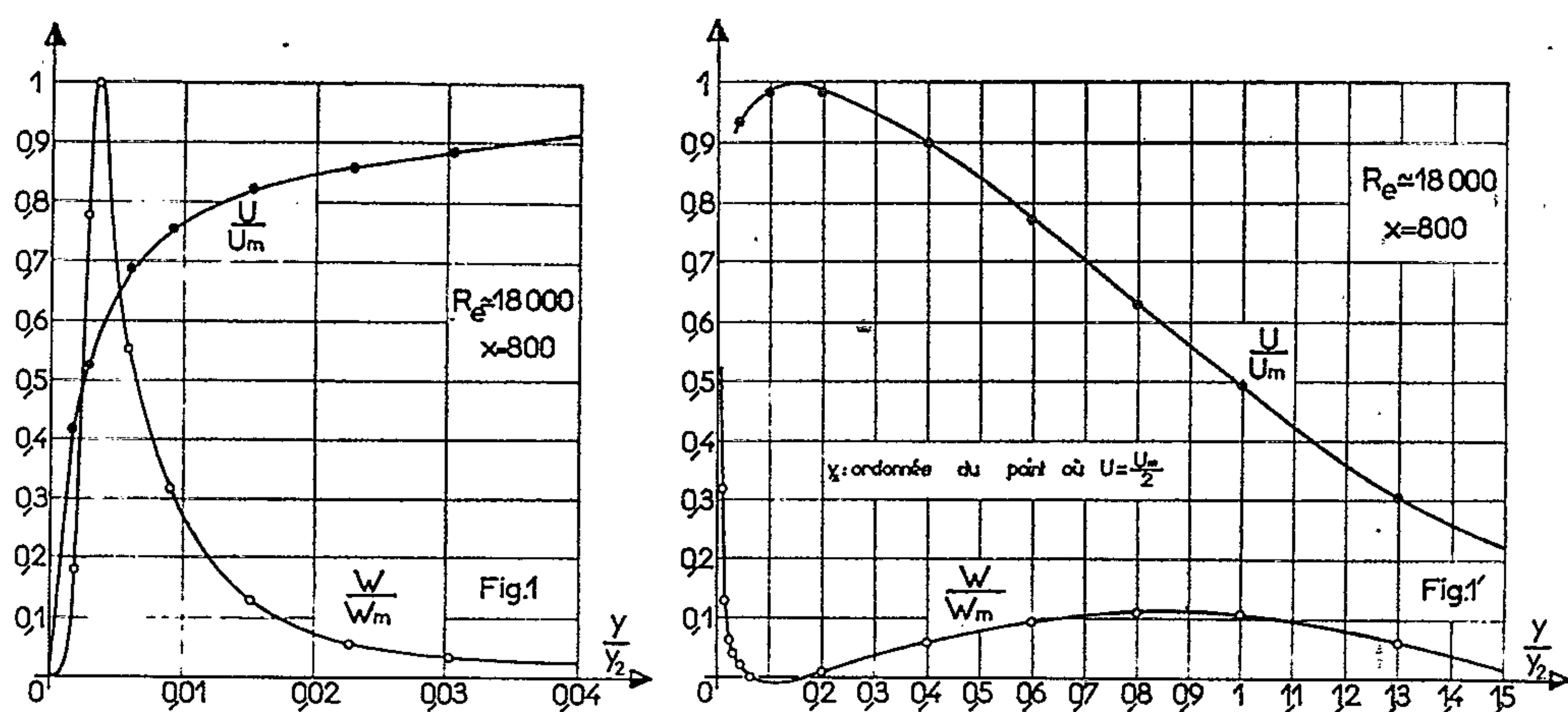
AÉRODYNAMIQUE. — *Étude d'un jet plan dirigé tangentiellement à une paroi.* Note (*) de MM. **Jean Mathieu** et **Albert Tailland**, transmise par M. Henri Villat.

Ayant déterminé la répartition des tensions tangentielles dans un jet pariétal, nous avons examiné l'importance des différentes zones de production de la turbulence. L'existence d'une loi de paroi est discutée.

La production de turbulence est déterminée par le produit

$$W = \overline{uv}\frac{\partial U}{\partial y}.$$

La figure 1 représente la variation du rapport W/W_m en fonction de y/y_2. On remarque que la production locale est maximale dans la région proche de la paroi et que toute la turbulence produite dans la zone comprise entre la paroi et l'ordonnée δ du maximum de vitesse est globalement environ 15 fois plus faible que celle produite dans la région externe de l'écoulement.

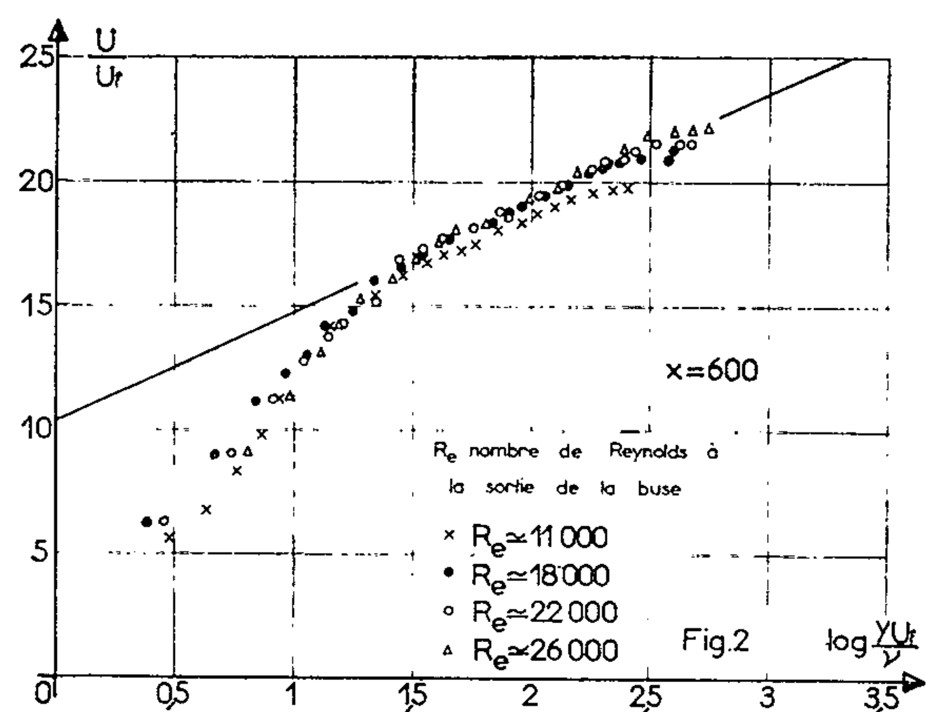


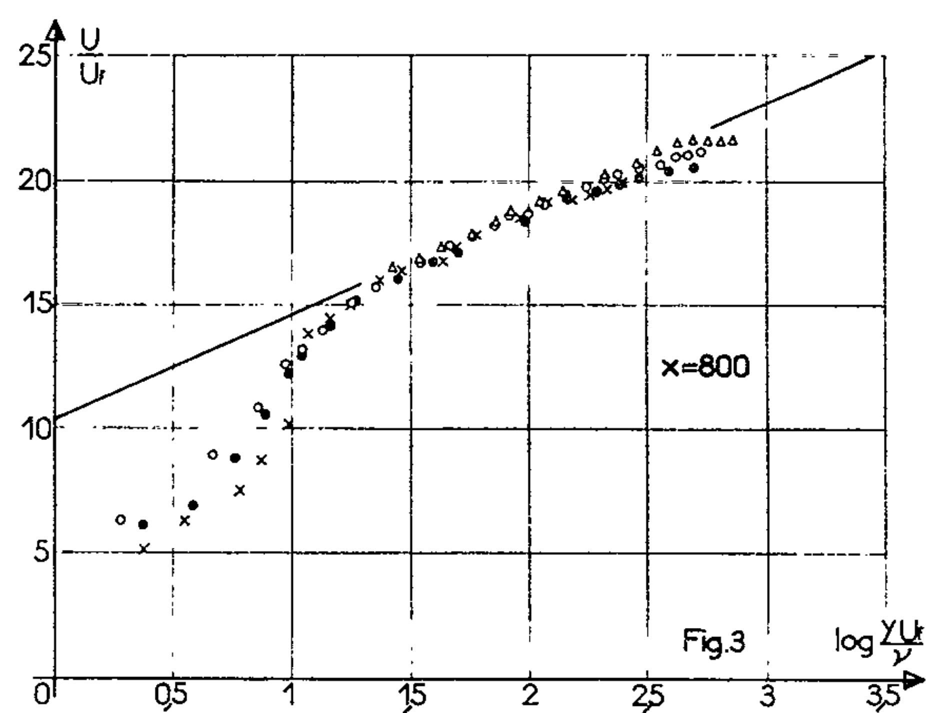
En première approximation les résultats expérimentaux se rassemblent assez bien sur une courbe d'équation :

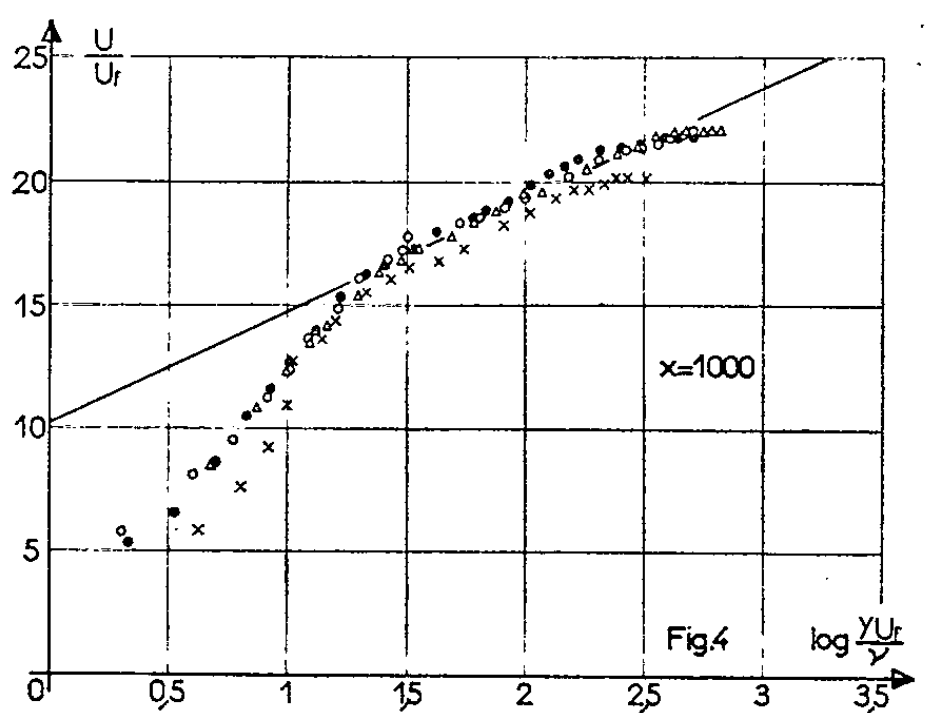
$$\frac{U}{U_f} = A\log\frac{yU_f}{\nu} + B = 4,45\log\frac{yU_f}{\nu} + 10,30$$

pour yU_f/ν compris entre 50 et 400. Les figures 2, 3 et 4 montrent les résultats obtenus aux trois abscisses : $x = 600$, $x = 800$, $x = 1000$ (1, 2, 3). Le fait que le coefficient B diffère très notablement de la valeur classique souligne l'influence de l'écoulement libre sur la région turbulente de paroi. L'expérience semblerait montrer une très légère influence, en particulier sur le coefficient B, du nombre de Reynolds.

Dans les régions éloignées des parois, on essaye généralement de représenter le profil des vitesses par une loi déficitaire. Dans le cas du jet pariétal, en supposant que l'écoulement extérieur ne se manifeste globalement que







par l'intermédiaire de la vitesse de frottement U′ associée à la tension τ_δ à l'ordonnée δ de sorte que

$$U - U_m = f(y, \delta, \nu, U_f, U'_f)$$

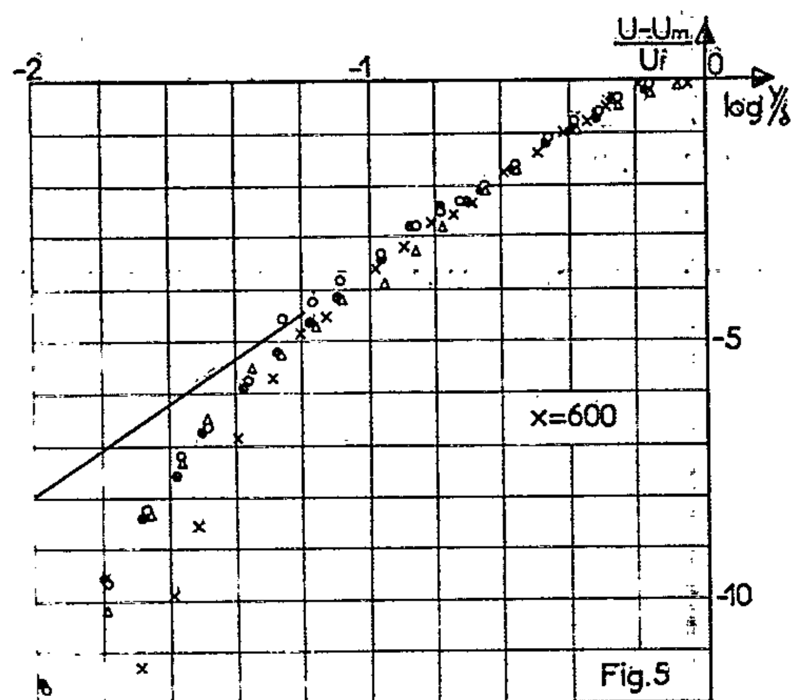


Fig. 5

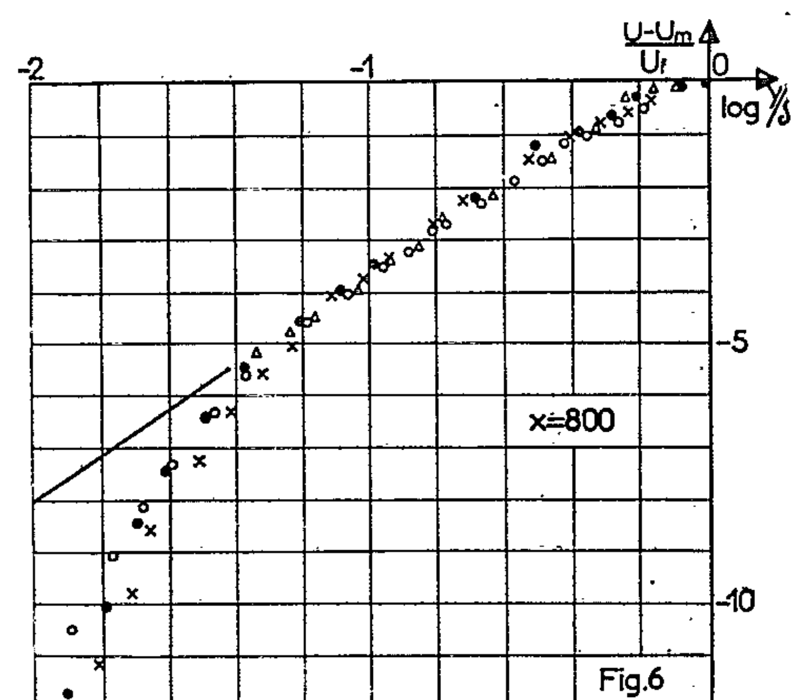


Fig. 6

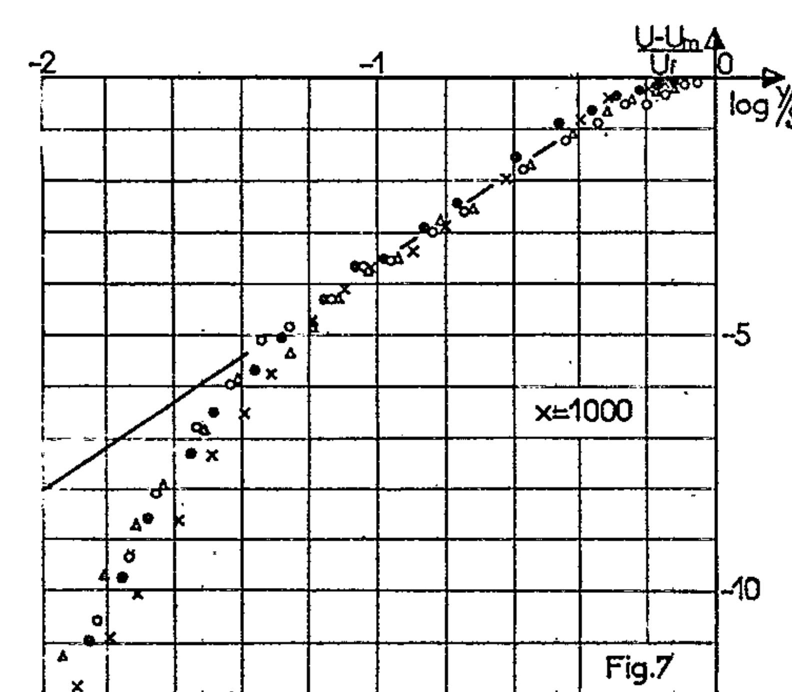
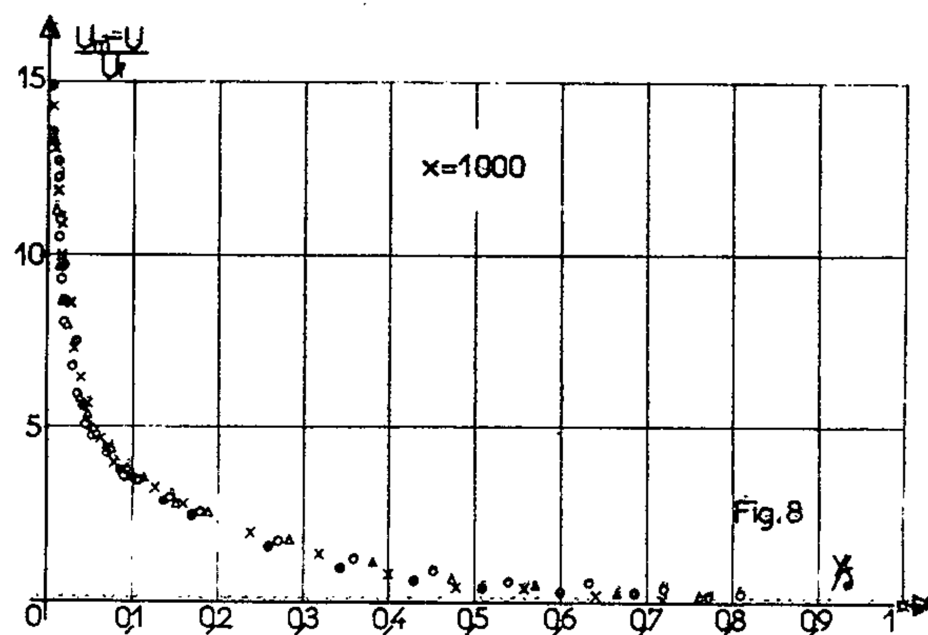


Fig. 7

et, en outre, en négligeant dans cette région l'influence de la viscosité ν sur les structures turbulentes qui modèlent l'écoulement moyen, on serait amené à chercher une loi déficitaire de la forme

$$\frac{U-U_m}{U_f}=f\left(\frac{y}{\delta},\frac{U'_f}{U_f}\right).$$

Cela implique que l'écart $U - U_m$ est dû uniquement à l'existence des deux tensions $\mathcal{T}_p$ (à la paroi) et $\mathcal{T}_\delta$ (à l'ordonnée δ). Il est probable que tout rapport de la forme U'_f/U_f varie faiblement avec le nombre de Reynolds.



Cependant dans la gamme des mesures effectuées, ces variations ne doivent pas être sensibles, ce qui explique la possibilité de regrouper les résultats expérimentaux dans les trois sections sous la forme

$$\frac{U - U_m}{U_f} = g\left(\frac{y}{\delta}\right) \quad (fig.\ 5,\ 6,\ 7,\ 8).$$

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) J. MATHIEU, *Contribution à l'étude aérothermique d'un jet plan évoluant en présence d'une paroi* (*P. S. T.*, no 374).

(2) S. J. KLINE, A. V. LISIN et B. A. WAITMAN, *Preleminary experimental investigation of effect of free stream turbulence on turbulent boundary layer growth* (Technical note N.A.S.A., D 368, mars 1960).

(3) S. ESKINAZI et V. KRUKA, *Turbulent measurements in a two-dimensional rectangular wall jet with a longitudinal free stream* (Syracuse University Research Institute, Report no ME 937-6205 P, 20 mai 1962).

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble* et *Laboratoire de Mécanique des Fluides, École Centrale Lyonnaise*.)

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *La théorie des deux lignes. La lubrification des engrenages.* Note (*) de M. **Maurice Godet**, présentée par M. René Thiry.

Le comportement des engrenages peut être expliqué qualitativement en considérant simultanément l'échauffement des surfaces de contact et l'apport hydrodynamique.

On sait que la puissance transmise par les engrenages est limitée par les risques suivants : *a. la rupture des dents*; *b. le « pitting » des profils des dents*; *c. le contact métallique entre deux dents*; *d. le grippage des dents.*

D'après Blok ([1]), chacune de ces éventualités constitue une barrière *indépendante* des autres. En d'autres termes, dans une figure représentant les conditions d'utilisation des engrenages, chacun de ces risques impliquerait une zone permise et une zone interdite. La zone permise commune aux quatre risques serait la zone d'utilisation possible des engrenages. Plusieurs systèmes de coordonnées peuvent convenir à cette figure. Blok porte les puissances transmises en ordonnée et la vitesse de rotation en abscisse. Il montre que les équations des quatre courbes définissant les frontières des zones permises et des zones interdites sont de la forme $P = aV^n$ (P, puissance transmise; V, vitesse de rotation; a, paramètre du système engrenage-lubrifiant) et calcule les valeurs de n pour les quatre frontières de zone en s'appuyant : pour (a) *sur l'analyse dimensionnelle*; pour (b) *sur la relation empirique existant entre le « pitting » et les pressions de Hertz*; pour (c) *sur la théorie élastohydrodynamique de Grubin* ([2]); pour (d) *sur sa propre théorie des échauffements subits* ([3]) (flash températures).

On obtient ainsi la figure 1. La figure 2 est semblable à la figure 1, mais la charge Q a été substituée à la puissance pour les besoins de la discussion ($Q = bV^{n-1}$). Il convient de noter que les lignes-frontières sont indéterminées mais que leur pente étant connue, seul le dispositif adopté dans les figures 1 et 2 permet aux quatre droites de définir une zone d'utili-

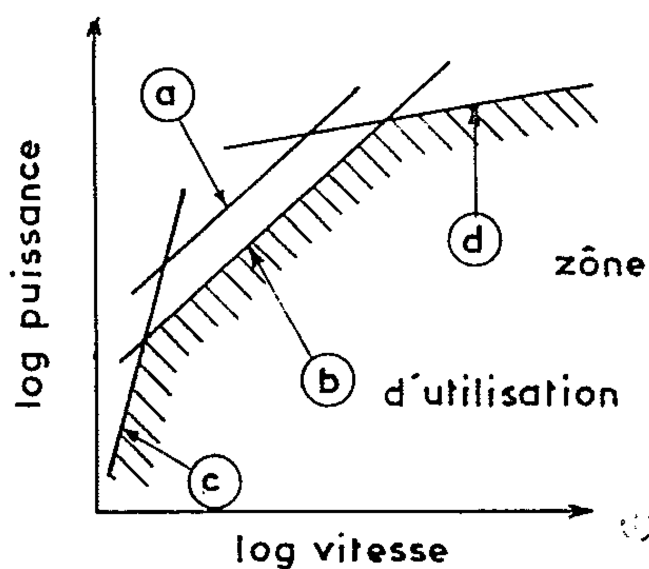


Fig. 1.

sation possible. Notons aussi que les schémas des figures 1 et 2 font prévoir une légère augmentation de la puissance mais une diminution importante de la charge pour des vitesses croissantes.

Les résultats expérimentaux de Borsoff ([4]), confirmés plus récemment par Ku et Baber ([5]) sont portés sur la figure 3. Les résultats ne concordent pas avec le schéma théorique de la figure 2. En effet :

1° on voit qu'il est possible — c'est même une pratique industrielle courante — de faire fonctionner des engrenages qui subissent une légère usure abrasive. Cela revient à dire qu'une partie de la région à gauche de la ligne *c* (ou ligne hydrodynamique) n'est donc pas une frontière absolue;

2° à grande vitesse, la charge permise par le grippage augmente avec la vitesse, contrairement aux prédictions de la figure 2. De plus l'examen

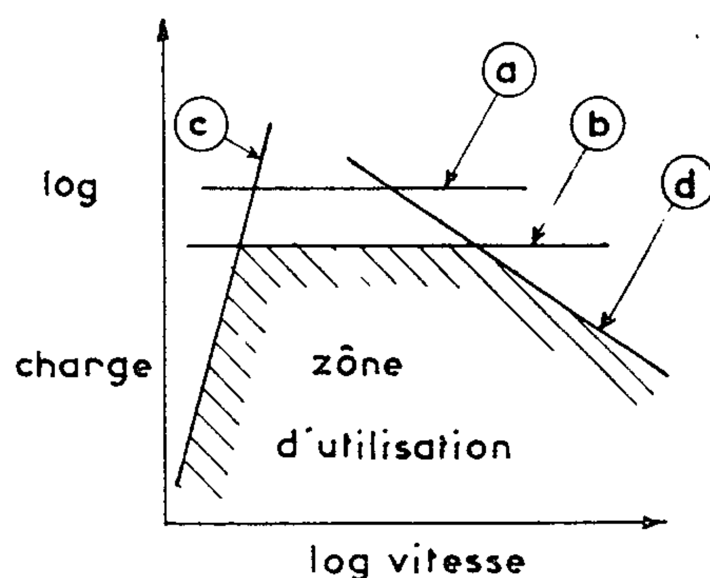


Fig. 2.

de la partie gauche de la courbe expérimentale pour laquelle $dQ/dV < 0$ révèle que : *a. pour une vitesse donnée le rapport* $|dQ/dV|$ *diminue quand la viscosité de l'huile augmente*; *b. pour une huile de viscosité donnée le rapport* $|dQ/dV|$ *tend vers zéro quand la vitesse augmente.*

Ce double effet de la viscosité et de la vitesse suggère qu'un effet *hydrodynamique* est associé à l'effet *thermique* reconnu par Blok. Les considérations précédentes nous conduisent à croire que l'allure des courbes expérimentales peut s'expliquer si l'on distingue :

1° *Un effet de frottement qui se traduit par l'échauffement des surfaces de contact, lequel oblige, la vitesse augmentant, à réduire la charge.*

2° *Un effet hydrodynamique antagoniste du premier qui se traduit surtout par la séparation des surfaces et par l'évacuation partielle de la chaleur et qui permet, la vitesse augmentant, d'augmenter la charge.*

Théorie des deux lignes. — Pour nous, s'il est toujours possible comme le fait Blok, de séparer les lignes thermique et hydrodynamique ce ne sera plus que par l'esprit puisque nous considérons que les *deux lignes c et d ne sont plus indépendantes.* Les considérations invoquées ci-dessus nous

conduisent en effet, à les envisager dans leur résultante qui peut être : 1° *soit la somme de ces deux effets*; 2° *soit la modification du premier par le second.*

Notons que si le deuxième postulat est plus précis, il est contenu dans le premier et que la réalité expérimentale s'accommode des deux explications. Négligeant maintenant les lignes *a* et *b*, indépendantes du lubrifiant, on obtient pour les lignes *c* et *d* le schéma de la figure 4 où l'on voit la ligne thermique et la ligne hydrodynamique *c*, au-dessus desquelles se dessine la résultante *r* qui on le voit a la même allure que la courbe expérimentale de Borsoff.

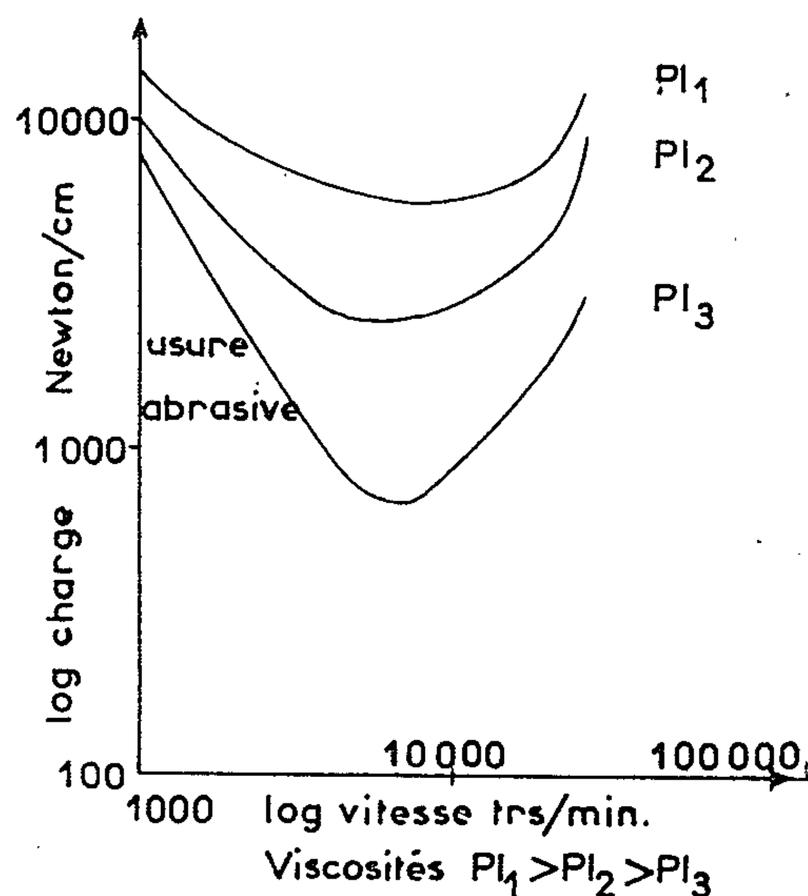


Fig. 3.

Ligne thermique. — La ligne thermique serait la ligne de charge obtenue par un lubrifiant qui ne bénéficierait d'aucun apport hydrodynamique, un lubrifiant solide par exemple. Sa pente est négative.

Ligne hydrodynamique. — Malgré l'importance et le nombre des travaux effectués récemment sur l'élastohydrodynamique, on ne sait toujours pas calculer la position exacte de la ligne hydrodynamique. Dans le cas des contacts à roulement pur (sans glissement), la pente de la droite varie entre 5 et 10 selon les hypothèses. Dans le cas des engrenages, il est probable que la pente soit inférieure à ces chiffres. Il est même douteux que la solution ultime puisse revêtir une forme algébrique élémentaire et se prête en conséquence à une représentation graphique aussi simple. A l'heure actuelle la contribution majeure des études élastohydrodynamiques a été de montrer par l'analyse comment les films hydrodynamiques peuvent supporter des charges que les calculs classiques interdisaient, et qui seraient au moins égales à celles qu'on obtient dans la pratique.

La figure 4 définit donc deux régions d'utilisation possible des engrenages. La première est située entre la résultante et la ligne hydrodynamique. La seconde se trouve à la droite de la ligne hydrodynamique. Dans la

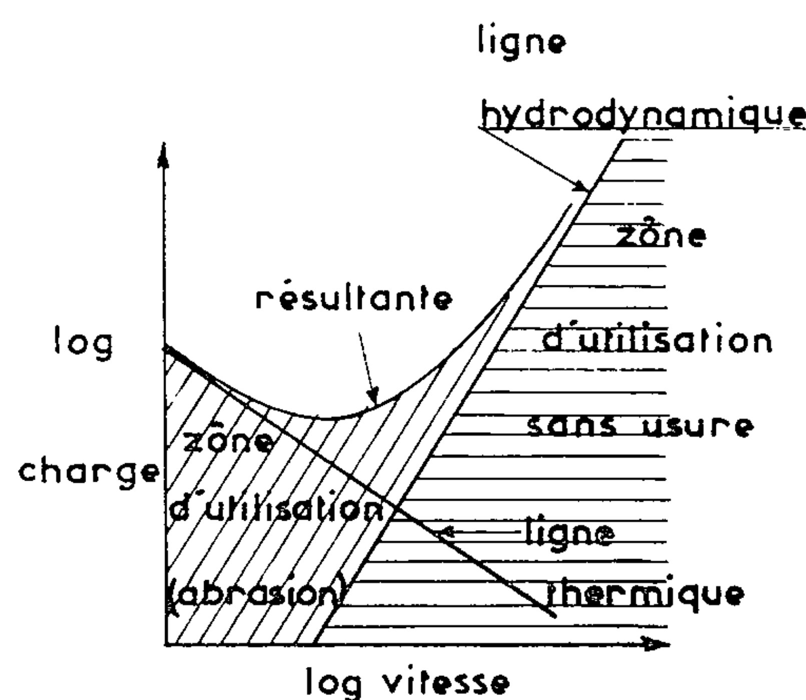


Fig. 4.

première région, se produira l'usure abrasive des dents dont il a été question plus haut; dans la deuxième région, il n'y aura aucune usure puisque les surfaces ne se touchent pas.

Conclusion. — Le comportement des engrenages peut donc être expliqué qualitativement en considérant simultanément l'échauffement des surfaces de contact et l'apport hydrodynamique. Aucune analyse se rapportant uniquement à l'un des deux phénomènes ne pourra rendre compte des résultats expérimentaux. L'importance des autres phénomènes (visco-élasticité, résistance à l'écoulement des films intercalaires, etc.) invoqués jusqu'ici pour expliquer l'allure des courbes de la figure 3 ne pourra être appréciée qu'après avoir établi la position des deux lignes thermique et hydrodynamique.

Nous venons de voir comment le schéma de la théorie des deux lignes s'applique aux engrenages. Nous verrons que ce schéma s'applique à de nombreux problèmes reliés au frottement lubrifié et qu'il facilite tout particulièrement l'interprétation des résultats souvent contradictoires et difficiles à reproduire obtenus sur les bancs d'essais des lubrifiants. Nous nous proposons de le montrer dans une prochaine Communication.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) H. Blok, *Proc. Int. Conf. Gear., Inst. Mech. Eng.*, 1958, p. 144-158.

(2) A. N. Grubin et I. E. Vinograda, *D. S. I. R.* (Grande-Bretagne), Livre 30, Moscou, 1949.

(3) H. Blok, 2e *Cong. Pet.*, Paris, 3, 1937, p. 471-486.

(4) V. N. Borsoff, *Lubric Eng.*, (U. S. A.), n° 6, 1962.

(5) P. M. Ku et B. B. Baber, *Trans. A. S. L. E.*, 2, n° 2, 1960, p. 184-194.

(*Institut national des Sciences appliquées de Lyon-Villeurbane, Rhône.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Répartition des jets de la couronne en fonction de la latitude au cours du cycle solaire.* Note (*) de M. **Michel Trellis**, présentée par M. André Lallemand.

Dans une Note ([1]) parue à la fin du cycle undécennal précédent (cycle XVIII), j'avais exposé les conclusions tirées d'une étude sur la répartition des jets de la couronne monochromatique 5 3o3 Å en fonction de la latitude, au cours du cycle solaire qui s'achevait. L'adjonction d'un cycle supplémentaire (cycle XIX) permet, par comparaison avec le précédent, de dégager les particularités propres à chacun d'eux, ainsi que des considérations d'ordre plus général.

Rappelons pour mémoire comment est établi le *diagramme papillon* ci-joint. Par souci d'homogénéité, seules les observations faites au Pic du Midi ont été utilisées. Les jets coronaux définis sans ambiguïté, sont représentés à la place correspondant à leur latitude et à la date de leur observation, par un petit trait dont la longueur est proportionnelle à leur intensité. Pour que la modulation apparaissant en abscisse ait un sens, il convient que les observations soient uniformément réparties en fonction du temps. On en a donc arbitrairement ramené le nombre à 9 par mois. Pour cela, lorsqu'il n'y a eu que huit observations dans un mois, la 4e a été comptée deux fois, lorsqu'il n'y en a eu que 7, la 2e et la 5e ont été comptées deux fois, lorsqu'il y en a eu 10, la 5e n'a pas été utilisée, etc.

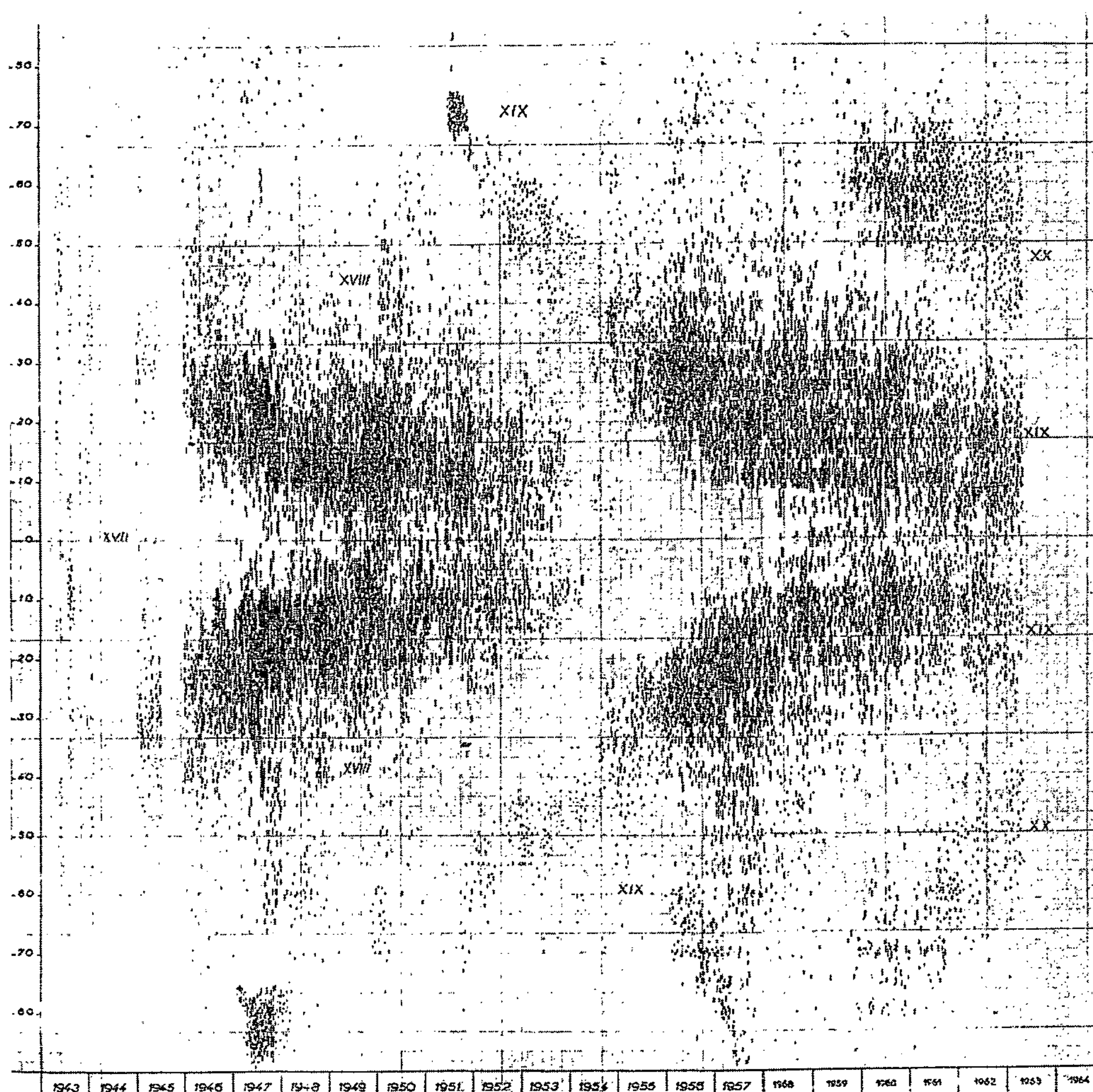
Regardons maintenant comment se présente le diagramme. Une des premières choses qui apparaisse est l'étalement considérable de la branche principale nord du cycle XIX. Si la limite de cette branche pour les latitudes basses est sensiblement la même que dans le cycle XVIII, la limite supérieure se situe à 5° de plus au moins. Ce phénomène se retrouve d'ailleurs sur le diagramme tracé par Rolf Müller pour les taches solaires ([2]) soulignant ainsi une fois de plus la concomitance des diverses manifestations de l'activité solaire.

Les jets intenses apparus au pôle Sud en 1947 se manifestent à nouveau en 1957, mais ils s'étendent sur un plus grand intervalle de latitude.

La zone d'activité diffuse s'étendant de 35° à 80° de latitude, tant au Nord qu'au Sud, de 1946 à 1948, se retrouve avec des propriétés analogues de 1956 à 1958, dessinant une sorte de branche annexe venant se greffer sur la branche principale. Il faut se garder en la matière de tirer des conclusions hâtives, en dehors des faits d'évidence, mais il y a là l'indication d'une configuration qui demandera à être précisée par des observations ultérieures et apportera ainsi un surcroît d'intérêt aux dépouillements des prochains cycles.

Enfin, les premières manifestations du cycle XX apparaissent clairement aux hautes latitudes dès 1960, plus tôt par rapport au cycle XIX que

n'était apparu celui-ci par rapport au cycle XVIII, mais avec sans doute plus d'intensité et à des latitudes un peu différentes. Ce phénomène a été retrouvé en 1960 par Miss Barbara Bell (3) grâce à une méthode statistique sensiblement différente de celle que j'avais déjà utilisée en 1954 et que



j'ai reprise ici. Cette apparition précoce du nouveau cycle, dont les manifestations coronales précèdent donc les premières taches solaires de près de quatre ans, est un des faits les plus remarquables se dégageant de ce travail, et son renouvellement à dix ans d'intervalle apporte un poids certain à la réalité du phénomène et à son importance.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1119.

(2) *Die Sterne*, Jg. 38, Heft 3-4, 1962.

(3) W. O. Roberts, *Rapport de la Sous-Commission* 10 *a de l'U. A. I.* (*Transactions of the International Astronomical Union*, XI B, p. 192).

(*Observatoire du Pic du Midi.*)

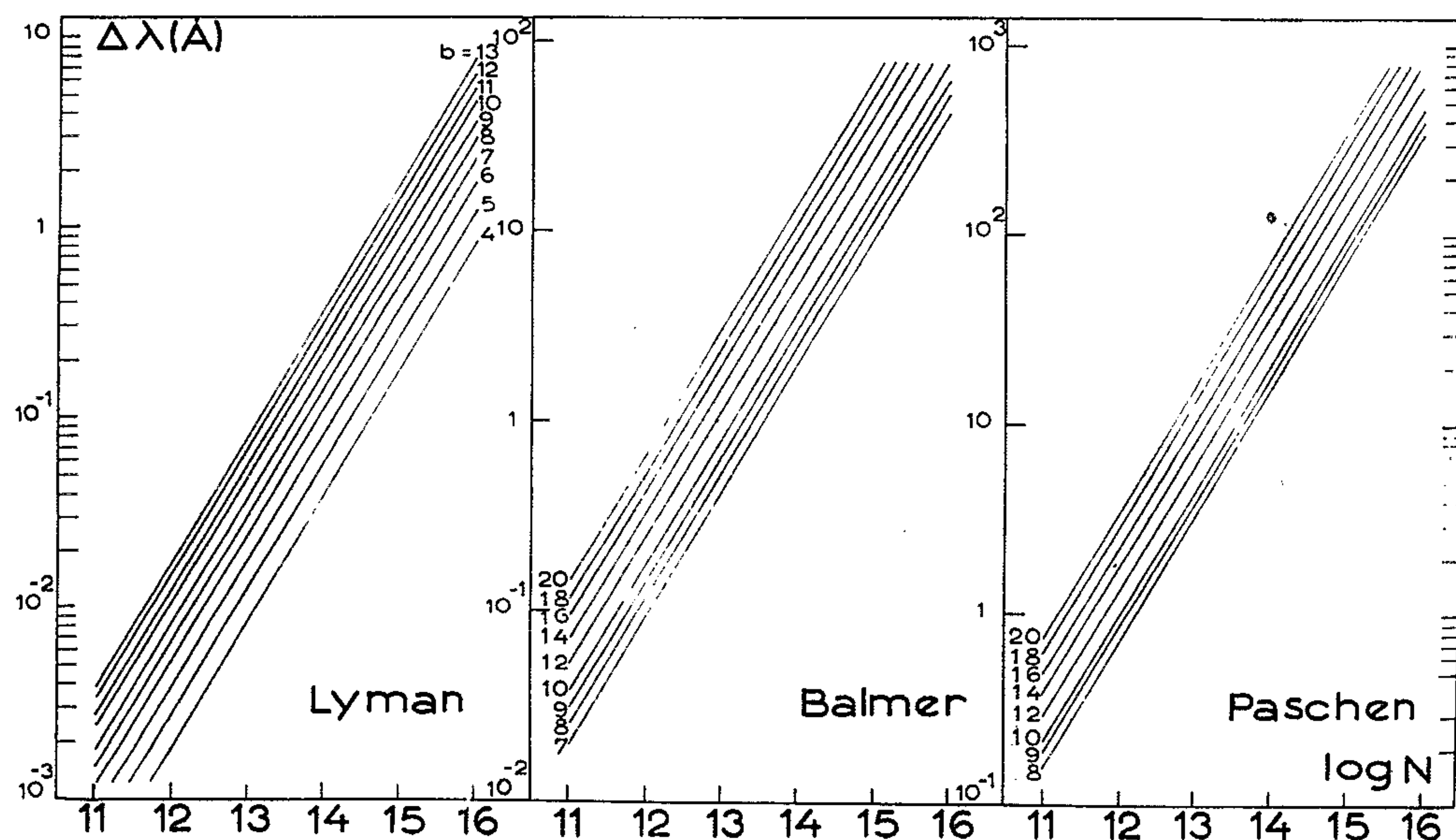
ASTROPHYSIQUE. — *Sur la profondeur optiquè moyenne de formation des discontinuités de l'hydrogène et le calcul des raies élevées de cet élément.* Note (*) de M. **Léo Houziaux**, transmise par M. Pol Swings.

Dans un travail récent, auquel nous nous référerons sous le sigle G II, Griem ([1]) a modifié une approximation pour le calcul des raies de l'hydrogène, proposée par lui-même en 1960 ([2]), et que nous désignerons par G I. L'utilisation de G I conduisait, en effet, à de nombreuses difficultés dans l'interprétation des observations des premières raies de la série de Balmer, les profils calculés se révélant beaucoup plus larges que les profils observés. Les résultats de l'application de G I aux raies élevées étaient eux aussi visiblement erronés, le coefficient d'absorption étant systématiquement trop faible [*voir* Houziaux ([3]), p. 80-82]. Outre les modifications apportées à la fonction d'élargissement, Griem introduit dans G II d'importantes restrictions à l'utilisation des formules asymptotiques proposées. Ces relations ne sont valables qu'à des longueurs d'onde d'autant plus éloignées du centre de la raie que le numéro de celle-ci est plus élevé. Il s'ensuit que, pour de nombreux modèles d'atmosphères stellaires, il n'est pas possible de calculer le spectre des raies élevées des séries de l'hydrogène, même dans le cas où l'on ne considère que l'effet Stark linéaire.

La condition imposée pour la validité des formules asymptotiques peut s'écrire

$$\Delta\lambda \gg 6,15.10^{-20}\,\lambda^2 b^2\,\mathrm{N}^{\frac{2}{3}}$$

$\Delta\lambda$, distance du point considéré dans la raie au centre de celle-ci (en Å); λ, longueur d'onde considérée (en Å); b, numéro de la raie dans la série; N, densité des particules perturbatrices.



D'après Griem [1], si $\Delta\lambda$ est 20 fois plus grand que le second terme de l'inégalité, l'erreur commise sur la fonction d'élargissement est de 20 %, ce qui est à peine tolérable. En effet, les écarts entre deux profils calculés avec des coefficients d'absorption différant de 20 % sont généralement supérieurs aux incertitudes qui affectent les profils observés. En adoptant cette marge d'erreur de 20 %, nous résumons dans la figure ci-contre les domaines d'applicabilité de G II pour les diverses raies de Lyman, Balmer et Paschen. Ce domaine s'étend pour chaque raie au-dessus de la droite qui lui correspond dans le graphique.

Afin d'estimer le numéro de la dernière raie pour laquelle G II peut être utilisé dans des étoiles chaudes, nous supposerons que les raies élevées sont formées à la même profondeur optique moyenne que les discontinuités voisines. On peut considérer que ces discontinuités sont formées à la profondeur monochromatique $\tau_\nu = 0{,}5$. Nous avons évalué numériquement les valeurs de $\bar{\tau}_m$ pour lesquelles les τ_ν correspondants, calculés par la relation

$$\tau_\nu = \int_0^{\bar{\tau}} \frac{\varkappa_\nu + \sigma}{\varkappa + \sigma}\, d\bar{\tau}$$

atteignent la valeur 0,5. Ce calcul a été mené pour cinq modèles d'atmosphères d'étoiles chaudes de la séquence principale ($g = 10^4\ \text{cm.s}^{-2}$), dus à A. B. Underhill [4]. Le tableau ci-dessous indique, pour chaque modèle, le type spectral approximatif, la température effective, la profondeur moyenne de formation de la discontinuité, la température et la densité électronique correspondantes. Enfin, la dernière colonne indique la raie la plus élevée pour laquelle G II est utilisable à plus de 3 Å du centre de la raie, pour la série de Balmer, et à plus de 12 Å pour la série de Paschen.

Type spectral.	T_{eff}.	$\bar{\tau}_m$.	T.	N_e.	Dernière raie.
		Série de Balmer.			
B 9.........	12 690	0.143	10 090	$7{,}9.10^{13}$	H_{2-10}
B 6.........	15 333	0.117	11 895	$9{,}4.10^{13}$	H_{2-9}
B 3.........	19 215	0.081	14 400	$1{,}1.10^{14}$	H_{2-8}
B 2.........	25 673	0.043	18 190	$1{,}1.10^{14}$	H_{2-8}
O 9,5.......	31 023	0.014	22 550	$6{,}6.10^{13}$	H_{2-10}
		Série de Paschen.			
B 9.........	12 690	0.212	10 425	$9{,}9.10^{13}$	H_{3-8}
B 6.........	15 333	0.122	11 940	$9{,}7.10^{13}$	H_{3-8}
B 3.........	19 215	0.067	14 160	$1{,}0.10^{14}$	H_{3-8}
B 2.........	25 673	0.027	17 560	$8{,}5.10^{13}$	H_{3-9}
O 9,5.......	31 023	0.006	21 940	$4{,}6.10^{13}$	H_{3-10}

En ce qui concerne la série de Lyman, il n'est pas possible de connaître les paramètres physiques dans la région où les τ_ν valent 0,5. En effet, pour $\bar{\tau} = 0{,}01$ (première couche du modèle), les profondeurs optiques

monochromatiques à λ 911 Å dans les cinq modèles valent respectivement : 3 140; 947; 81; 11,2 et 6,5. Les raies élevées de Lyman ainsi que le continuum à des longueurs d'onde inférieures à 911 Å, sont entièrement formés à l'extérieur des couches représentées dans les modèles.

Il est assez surprenant de constater que le calcul du coefficient d'absorption des raies de l'hydrogène n'est possible que pour des raies aussi peu élevées. En fait, la situation est moins défavorable que les développements ci-dessus ne le laissent prévoir car les raies H_{2-8}-H_{2-10} et H_{3-8}-H_{3-10} sont formées (surtout dans leurs parties centrales) à des profondeurs plus faibles que les discontinuités correspondantes. Cependant, il semble qu'on ne puisse aller au-delà de H_{2-11}-H_{2-13} et H_{3-11}-H_{3-13} dans les étoiles chaudes de la séquence principale, alors que les raies H_{2-15} et H_{2-16} sont couramment observées dans les spectres de tels objets.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) H. R. Griem, *Astrophys. J.*, 136, 1962, p. 422.

(2) H. R. Griem, *Ibid.*, 132, 1960, p. 883.

(3) L. Houziaux, *Mém. Acad. Roy. Belg.*, 33, fasc. 8, 1963.

(4) A. B. Underhill, *Publ. Dominion Astrophys. Obs.*, 11, nº 23, 1962.

Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Étude de la stabilité d'un système non linéaire dans un espace de Riemann.* Note (*) de M. **Augustin Blaquière**, présentée par M. Louis de Broglie.

Lietov a appliqué à l'étude de la stabilité de certains systèmes non linéaires une méthode consistant à associer une métrique à l'extension en phase classique. Ainsi l'extension en phase utilisée par Lietov est un espace euclidien, et le problème de mécanique est ramené à un problème de géométrie [(1), (2)].

Nous étendrons la théorie de Lietov à l'étude de la stabilité d'un système non linéaire régi par une loi de la forme

$$(1)\qquad |\dot{x}\rangle = B\,|x\rangle, \qquad B = \|b_{ij}\|.$$

Les variables sont $x_1, \ldots, x_n$, composantes du vecteur $|x\rangle$, B une matrice donnée, fonction de $x_1, \ldots, x_n$, qui se réduit au terme constant B_0 en $x_1 = \ldots = x_n = 0$.

Par hypothèse le système est en équilibre à l'origine ($|\dot{x}\rangle = 0$ en $|x\rangle = 0$), stable ou instable, et nous déterminerons un domaine étendu dans lequel le comportement du système est le même qu'à l'origine (stable ou instable). Nous prendrons pour extension en phase un espace de Riemann, et nous considérerons, en chaque point M, l'espace euclidien tangent, dont la métrique se confond avec la métrique locale du précédent, et a pour coefficients $g_{ij}(M) = g_{ji}(M)$. D'autre part nous nous donnerons une fonction scalaire V (M), qui nous servira à définir les coordonnées covariantes de M dans l'espace euclidien tangent par

$$(2)\qquad x_i^* = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_M = \left[\sum_j g_{ij} x_j\right]_M \qquad (i = 1, \ldots, n),$$

les x_i étant prises pour coordonnées contrevariantes.

Trois expressions importantes seront utilisées dans la suite :

Le carré de la distance de M à l'origine dans l'espace tangent :

$$(3)\qquad R^2 = \sum_i x_i^* x_i = \sum_{ij} g_{ij}(M)\, x_i x_j = \langle x|\,G\,|x\rangle$$

[G, matrice d'éléments $g_{ij}(M)$; $\langle x|$ transposé de $|x\rangle$].

2° La vitesse d'évolution de V au point M :

$$(4)\qquad \dot{V} = \sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i}\dot{x}_i = 2\sum_{ij} g_{ij}(M)\, x_j \dot{x}_i = 2\sum_{i,j,k} g_{ij} b_{jk} x_i x_k = 2\langle x|\,GB\,|x\rangle.$$

3° La vitesse d'évolution de R^2 au point $M\,(R > 0)$:

$$(5) \qquad 2R\dot{R} = 2\langle x \,|\, G \,|\, \dot{x} \rangle + \langle x \,|\, \dot{G} \,|\, x \rangle = \dot{V} + \langle x \,|\, \dot{G} \,|\, x \rangle$$

et nous déterminerons d'abord la matrice G (M), définie positive, donc la métrique de l'espace de Riemann, de façon à ce que $\dot{V}$ ait un signe défini dans un domaine (D) de dimensions finies entourant l'origine. Pour cela nous exprimerons qu'il existe une surface (S), ne passant pas par O, sur laquelle l'expression

$$(6) \qquad \varphi(x_1, \ldots, x_n) = \langle x \,|\, GB \,|\, x \rangle$$

s'annule en changeant de signe. Comme la surface (Σ) d'équation $\varphi = 0$ passe par l'origine, il est nécessaire que l'élément de surface passant par O intervienne à une puissance paire, ce que nous exprimerons en considérant un domaine arbitrairement petit incluant l'origine, dans lequel les matrices B et G seront réduites aux termes constants B_0 et G_0. Dans ce domaine nous choisirons les coefficients de G_0 de telle sorte que la surface $\langle x \,|\, G_0 B_0 \,|\, x \rangle = 0$ se réduise au plan double (P) :

$$(\alpha_1 x_1 + \ldots + \alpha_n x_n)^2 = 0 \qquad (\alpha_1, \ldots, \alpha_n, \text{ coefficients constants}).$$

Puis nous choisirons $G(x_1, \ldots, x_n)$ de façon à ce que l'expression

$$\langle x \,|\, GB \,|\, x \rangle / (\alpha_1 x_1 + \ldots + \alpha_n x_n)^2$$

soit bornée dans tout domaine borné incluant l'origine. On voit alors que la surface (Σ) se décompose en un plan double : (P), et une surface (S) ne passant pas par O, d'équation

$$\frac{\langle x \,|\, GB \,|\, x \rangle}{(\alpha_1 x_1 + \ldots + \alpha_n x_n)^2} = 0.$$

De même $\dot{R}$ aura un signe défini dans un domaine (D′) de dimensions finies entourant l'origine si de plus $\langle x \,|\, \dot{G} \,|\, x \rangle / (\alpha_1 x_1 + \ldots + \alpha_n x_n)^2$ est borné dans tout domaine borné incluant l'origine. Dans (D′) le sens d'évolution de R (donc le comportement du système) est le même que dans le voisinage de l'origine. Si le système est stable à l'origine la méthode définit la marge de stabilité, et si le système est instable, elle fournit d'utiles renseignements sur la position du premier cycle limite éventuel.

Application à l'oscillateur de Van der Pol. — Dans le cas d'un oscillateur de Van der Pol de coefficients

$$b_{ij} : b_{11} = 0,\ b_{12} = 1,\ b_{21} = -1,\ b_{22} = 1 - x_1^2,$$

on voit par exemple que la métrique de coefficients

$$g_{11} = 2k + m x_1^2, \qquad g_{12} = g_{21} = -k + n x_1^2, \qquad g_{22} = k$$

(k, constante positive; m, n, fonctions de x_1 et x_2) répond à la question. Dans ce cas (P) se réduit en effet à la droite double $k x_1^2 = 0$, et le domaine

(D′) est limité par la surface d'équation.

$$\begin{aligned}&-2nx_1^3x_2+[2n+4m+2k]x_1x_2+[6n-2k]x_2^2\\&-2nx_1^2+2k+2x_1x_2\left[\frac{\partial n}{\partial x_1}x_2+\frac{\partial n}{\partial x_2}(-x_1+(1-x_1^2)x_2)\right]\\&\qquad+x_1^2\left[\frac{\partial m}{\partial x_1}x_2+\frac{\partial m}{\partial x_2}(-x_1+(1-x_1^2)x_2)\right]=0.\end{aligned}$$

Si m et n sont des constantes, on retrouve un résultat obtenu par Szegö (3).

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) LIETOV, *Ustojcivost' nelinejnykh reguliruemykh sistem Gostekhizdat*, Moscou, 1955.

(2) N. MINORSKY, *Investigation of Nonlinear Control Systems. Office of Naval Research*, Department of the Navy, Washington, D. C., 1960, p. 6-29.

(3) G. P. SZEGÖ, *A Contribution to Liapunov's Second method : Nonlinear Autonomous Systems* (*International Symposium on Nonlinear Differential Equations and Nonlinear Mechanics*, Edited by J. P. La Salle et S. Lefschetz); Academic Press. 1963.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise*.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Contribution à la théorie de la relaxation.* Note (*) de MM. **Jan Korringa** et **Pierre Papon**, présentée par M. Francis Perrin.

Une nouvelle méthode d'étude de la relaxation est exposée. Cette méthode est illustrée par le calcul des temps de relaxation d'un système de spins électroniques et nucléaires en interaction de contact.

Étant donné un système de spins électroniques S et nucléaires I en interaction, nous nous proposons de donner une nouvelle méthode qui permet d'étudier sa relaxation. A cet effet, nous étudierons la moyenne canonique de certains opérateurs macroscopiques considérés comme fonctions de deux temps. Soit l'opérateur $W(t)$ solution de l'équation

$$(1) \qquad -i\hbar\frac{\partial W}{\partial t} = \mathcal{H}W$$

et soit $X(t', t'')$ l'opérateur défini par

$$(2) \qquad X(t', t'') = W^{+}(t'')X(0)W(t').$$

L'hamiltonien total $\mathcal{H}$ du système et l'opérateur $X(0)$ sont indépendants du temps. Nous étudierons la trace de $X(t', t'')\rho$, où ρ est la matrice densité canonique.

Nous avons effectué le calcul dans l'approximation où l'hamiltonien du système peut se mettre sous la forme $\sum_i \mathcal{H}_i(t)$ où les $\mathcal{H}_i(t)$ sont des hamiltoniens fonctions aléatoires du temps relatifs à de petits systèmes identiques dont la réunion constitue le système entier. La possibilité d'une telle approximation a été indiquée par J. Korringa et A. Yoshimori ([1]) dans le cas où la température du système est infinie. Comme nous le verrons, il résulte de la définition même de $\mathcal{H}_i(t)$ qu'une moyenne telle que $\mathrm{Tr}X(t', t'')\rho$ (pour une température infinie) est donnée avec une bonne approximation par une moyenne temporelle calculée à l'aide de $\sum_i \mathcal{H}_i(t)$.

Nous nous limiterons au modèle suivant : chaque système i est formé d'un spin I_i, en interaction de contact avec le spin S_i; $\mathcal{H}_i$ s'écrit $\mathcal{H}_i(t) = A_i(t)\vec{I}_i.\vec{S}_i$ où les variations aléatoires de $A_i(t)$ tiennent compte de l'interaction avec le réseau. On néglige d'autre part l'interaction entre les paires de spins différentes. Nous donnerons à $A_i(t)$ la forme particulière $A_i(t) = A_0 + A_1 \cos\theta_i(t)$, où A_0 et A_1 sont des constantes et $\theta_i(t)$ une variable aléatoire qui obéit à la loi d'évolution du type de Fokker-Planck :

$$(3) \qquad \frac{\partial P}{\partial t} = \lambda\left(\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)P \equiv FP,$$

P (θ, θ_0, t) est la probabilité d'obtenir la valeur θ de la variable à l'instant t avec $\theta = \theta_0$ à $t = 0$.

Si l'on pose $W(t) = W_0(t)\, W'(t)$, où $W_0 = \exp \sum_i \vec{I}_i . \vec{S}_i t$, W' est solution de l'équation

$$-i\hbar \frac{\partial W'}{\partial t} = \mathcal{H}' W', \qquad \text{avec} \quad \mathcal{H}' = \sum_i A_i \cos\theta_i(t)\, \vec{I}_i . \vec{S}_i.$$

En conséquence, nous avons $W' = \prod_i w_i$, où w_i obéit à l'équation

$$-i\hbar \frac{\partial w}{\partial t} = A_1 \cos\theta\, \vec{I} \cdot \vec{S}\, w. \tag{4}$$

Pour tout opérateur de la forme $X(0) = \sum_i x_i(0)$, on a donc

$$X(t', t'') = \sum_i w_i^+(t'')\, x_i(0)\, w_i(t') = \sum_i x_i(t', t'').$$

Si les opérateurs x_i sont identiques (à x) on voit alors que

$$\mathrm{Tr}\, X(t', t'')\, \rho = [\mathrm{tr} \langle\langle x(t', t'') \rangle\rangle]^N,$$

où le symbole $\langle\langle \quad \rangle\rangle$ signifie qu'on prend la moyenne de toutes les évolutions du système de deux spins, comme elles sont spécifiées par la loi d'évolution (3). Autrement dit $\langle\langle x(t', t'') \rangle\rangle$ est fonction de corrélation de W. Prenant d'abord X = 1 nous avons été amenés à étudier la fonction de t_1 et t_2 $(t_1 > t_2)$

$$\mathcal{G}_{00}(t_1, t_2) = \mathrm{Tr} \langle\langle w(t_2)\, w^+(t_1) \rangle\rangle,$$

où w est l'un des w_i. Le comportement asymptotique de cette fonction de corrélation va fournir les différents temps caractéristiques du système. L'équation (4) conduit à

$$\mathcal{G}_{00}(t_1, t_2) = -1 + \mathcal{G}_{00}(t_1, 0) + \mathcal{G}_{00}(0, t_2) + \mathrm{tr} \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} \langle\langle w^+(t'_1)\, \mathcal{H}'(t'_1)\, \mathcal{H}'(t'_2)\, w(t'_2) \rangle\rangle\, dt'_1\, dt'_2.$$

Il apparaît sous l'intégrale double des nouvelles fonctions d'un type analogue à $\mathcal{G}_{00}(t_1, t_2)$. Elles se trouvent parmi les fonctions généralisées :

$$\mathcal{G}_{ij} = \mathrm{tr} \langle\langle \psi_i(t_1)\, w(t_2)\, w^+(t_1)\, \psi_j(t_2) \rangle\rangle, \qquad \mathcal{G}'_{ij} = \mathrm{tr} \langle\langle \psi_i(t_2)\, w(t_2)\, \vec{I} . \vec{S}\, w^+(t_1)\, \psi_j(t_1) \rangle\rangle,$$

où $\psi_i(t_1)$ et $\psi_j(t_2)$ sont les fonctions propres de l'opérateur F défini par l'équation (3). L'obtention d'un système complet d'équations pour les $\mathcal{G}_{ij}$ et $\mathcal{G}'_{ij}$ nécessite le calcul d'intégrales de quantités de la forme

$$\mathrm{Tr} \langle\langle \psi_i(t_1)\, \psi_j(t_2)\, \psi_1(t'_1)\, \psi_1(t'_2)\, w(t'_2)\, w^+(t'_1) \rangle\rangle$$

qui sont fonctions de quatre temps. Korringa et Yoshimori ont donné dans leur publication (1) une méthode pour effectuer ce calcul que nous avons utilisé moyennant certaines modifications.

....

En formulant l'hypothèse que A (t) est une fonction aléatoire markovienne [ce qui revient à supposer que le temps caractéristique $1/\lambda$ de A (t) est beaucoup plus court que le temps de corrélation du système] on trouve qu'il est possible de négliger la contribution des fonctions propres d'ordre supérieur $\psi_2(t)$, $\psi_3(t)$, ... de F. Nous aboutissons alors à un système complet d'équations pour les fonctions $\mathcal{G}_{00}(t_1, t_2)$, $\mathcal{G}_{11}(t_1, t_2)$, $\mathcal{G}'_{00}(t_1, t_2)$, $\mathcal{G}'_{11}(t_1, t_2)$ que nous résolvons en prenant pour les fonctions $\mathcal{G}$ des développements en série de la forme

$$\mathcal{G}_{ij} = \sum_r C_r^{ij} \exp - r\Delta t, \qquad \mathcal{G}'_{ij} = \sum_r C_r'^{ij} \exp - r\Delta t, \qquad \Delta t = t_2 - t_1,$$

où les r sont déterminés par la suite. Les équations intégrales pour les fonctions $\mathcal{G}$ fournissent un certain nombre de relations linéaires pour les C_r. Les r sont déterminés par des conditions de compatibilité et ont les valeurs

$$r_1 = \frac{A_1^2}{3\lambda}, \qquad r_2 = 9r_1, \qquad r'_1 = r_1 + \lambda, \qquad r'_2 = 9r_1 + \lambda,$$

ce qui fournit la fonction $\mathcal{G}_{00}(t_1, t_2)$:

$$\mathcal{G}_{00}(t_1, t_2) = \left[\frac{3}{4}\exp - r_1\Delta t + \frac{1}{4}\exp - r_2\Delta t - \frac{3}{4}\frac{r_1}{\lambda}\exp - r'_1\Delta t - \frac{9}{4}\frac{r_1}{\lambda}\exp - r'_2\Delta t\right].$$

On peut montrer en utilisant les méthodes habituelles de la théorie de la relaxation que r_1 et r_2 sont les inverses des temps de relaxation du système qui se présentent ici comme les deux temps de corrélation les plus longs de W (t).

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) A. Yoshimori et J. Korringa, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 1054-1060 et 1060-1069.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne de l'Université de Besançon* et *Laboratoire de Résonance magnétique, Faculté des Sciences de Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la diffusion des électrons de faibles énergies*. Note (*) de M. **Henri Van Regemorter**, présentée par M. André Lallemand.

La théorie des facteurs d'élargissement des raies spectrales dus aux chocs électroniques de Lindholm est équivalente à l'utilisation de la méthode semi-classique du paramètre d'impact dans le cas de la diffusion élastique quand les déphasages des ondes partielles diffusées sont dus au potentiel de polarisation de l'atome. Il est montré que les sections élastiques ainsi calculées ne diffèrent que peu des résultats expérimentaux quand le diffuseur est de l'hydrogène ou du sodium dans l'état fondamental.

Dans les calculs de taux d'excitation par collision comme dans ceux des facteurs d'amortissement, seules les petites vitesses d'une distribution maxwellienne jouent un rôle important, dans le cas des électrons. Avec $k = mv/h$ en unité atomique de a_0^{-1} on trouve que, pour T variant de 3 000 à 40 000°, $\bar{k}$ varie de 0,140 à 0,500.

Baranger [1] a donné récemment l'expression la plus exacte du facteur d'amortissement correspondant à la transition $i \to j$

$$(1) \qquad \gamma = N_e \int v f(v)\, dv \left[\sum_{f \neq i} Q_{i \to f} + \sum_{f \neq j} Q_{j \to f} + \int \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, |f_i(\theta\varphi) - f_j(\theta\varphi)|^2 \right].$$

où les Q sont les sections inélastiques, les sommations s'étendant à tous les niveaux atomiques, et où les f sont les amplitudes de diffusion élastique; $f(v)$ la fonction de distribution des vitesses.

Si dans les plasmas, les conditions sont souvent telles que les termes inélastiques prédominent, il n'en est pas ainsi dans les étoiles froides (T < 10 000°). Lorsque les potentiels correspondant à l'atome dans les états i et j sont à symétrie sphérique, l'expression adiabatique (les $Q_{i \to}$ étant négligeables) de γ devient

$$\gamma = N_e \bar{v}\, 2\pi \int |f_i(\theta) - f_j(\theta)|^2 \sin\theta\, d\theta = N_e \bar{v} \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2[\eta_l^i - \eta_l^j]\, a_0^2$$

qu'on peut exprimer sous la forme $\gamma = N_e \bar{v} \sum_l Q_l$, comme la somme des contributions des différents moments cinétiques l des électrons diffusés.

Les calculs quantiques des déphasages η_l étant complexes, Lindholm a proposé une formule semi-classique qui revient, en fait, à utiliser la méthode du paramètre d'impact dans le cas de la diffusion par un potentiel de polarisation.

Soit ρ le paramètre d'impact. L'égalité des expressions classique et quantique du moment angulaire permet d'écrire

$$(2) \qquad \gamma = N_e \bar{v}\, 8\pi a_0^2 \int_0^\infty \sin^2[\eta_i(\rho) - \eta_j(\rho)]\, \rho\, d\rho, \quad \text{avec } \rho \text{ en U. a.,}$$

L'expression des déphasages donnée par Lindholm est

$$n(\rho)=\frac{\pi^2}{2}\frac{C_E}{v\rho^3},\qquad \text{avec}\quad C_E=a_0^3\frac{e^2}{\hbar}\frac{\alpha}{4\pi}\quad (\text{si } \rho \text{ est en cm}),$$

où α est la polarisabilité de l'atome (dans l'état i ou dans l'état j).

Exprimant ρ et v en unités atomiques, on trouve aisément

$$(3)\qquad n(\rho)=\frac{\pi\alpha}{8}\frac{1}{\rho^3}\frac{1}{k},$$

résultat qu'il est intéressant de rapprocher des résultats obtenus dans les calculs quantiques des déphasages dans la diffusion par un potentiel de polarisation en αr^{-4}.

On sait que, pour l assez grand, seul un tel potentiel est efficace.

Dans le cas de l'approximation de Born, il est facile de montrer que

$$(4)\qquad \sin n_l=\frac{\pi\alpha}{8}\left[\left(l+\frac{3}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l-\frac{1}{2}\right)\right]^{-1}k^2.$$

Récemment, Spruch et ses collaborateurs ([5]) ont montré que l'expression exacte de $\operatorname{tg} n_l$ dans le cas d'un potentiel en αr^{-4}, pour $l \geqq 1$ et pour $k^2 \ll 1$, était

$$(5)\qquad \operatorname{tg} n_l=\frac{\pi\alpha}{8}\left[\left(l+\frac{3}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l-\frac{1}{2}\right)\right]^{-1}k^2.$$

Pour les grandes valeurs de l et les petites valeurs de k^2 les deux expressions précédentes sont équivalentes à

$$n_l=\frac{\pi\alpha}{8}\frac{1}{l^3}k^2,$$

identique à l'expression (3), avec $l \approx \rho k$.

Avec une telle expression de $n(\rho)$, l'expression semi-classique de la section efficace s'intègre facilement

$$(6)\qquad Q_0=8\pi\int_0^{\infty}\sin^2[n(\rho)]\,\rho\,d\rho=\pi^{\frac{7}{3}}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)C_E^{\frac{2}{3}}v^{-\frac{2}{3}}\quad \text{cm}^2,$$

$$(7)\qquad \gamma=38.8\,N_e v^{\frac{1}{3}}[C_E^i-C_E^j]^{\frac{2}{3}}.$$

Étant donné l'usage fréquent de la formule précédente (7), il est important de comparer les sections efficaces de diffusion obtenues par la formule semi-classique (6) et celles que donnent l'expérience. Cette comparaison est possible dans deux cas : celui de la diffusion par l'hydrogène dans l'état 1s, celui de la diffusion par le sodium (et différents alcalins) dans l'état fondamental.

Dans la première figure, la section semi-classique est comparée aux résultats théoriques de Temkin ([3]) peu différents des résultats expérimentaux. On voit que si la section semi-classique diverge au seuil, elle est peu différente des résultats de Temkin dans la région intéressante en astrophysique $[0,1 < k < 0,5]$.

Il en est de même pour la section $3s$ de Na que nous comparons à la section élastique mesurée [il s'agit, en réalité, de la section totale mesurée par Brode, diminuée de la section inélastique $3s \rightarrow 3p$ calculée ([4])].

Sur la même figure nous avons représenté, par la courbe S, la section élastique $Q(3s, 3s)$ calculée par Salmona ([4]) en résolvant le système d'équations couplées $(3s, 3p)$ sans échange. On remarque que les résultats semi-classiques sont bien meilleurs que les résultats obtenus par Salmona, particulièrement dans le domaine d'énergie qui nous intéresse.

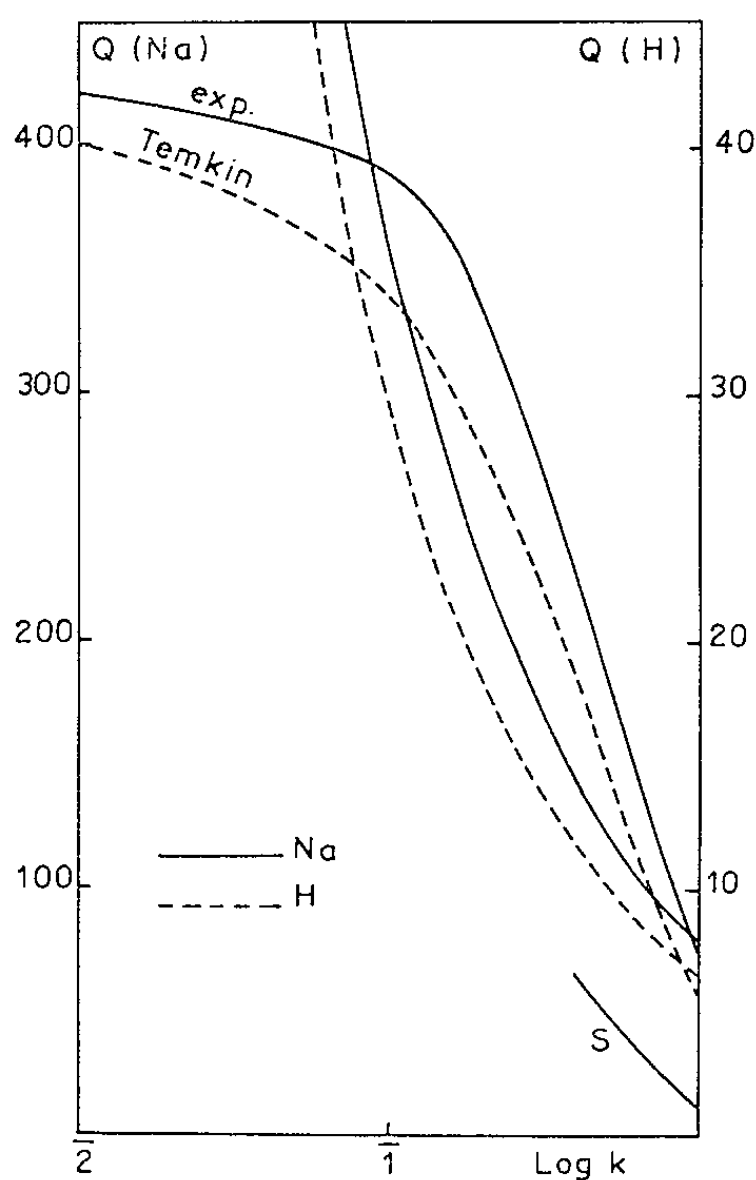


Fig. 1.

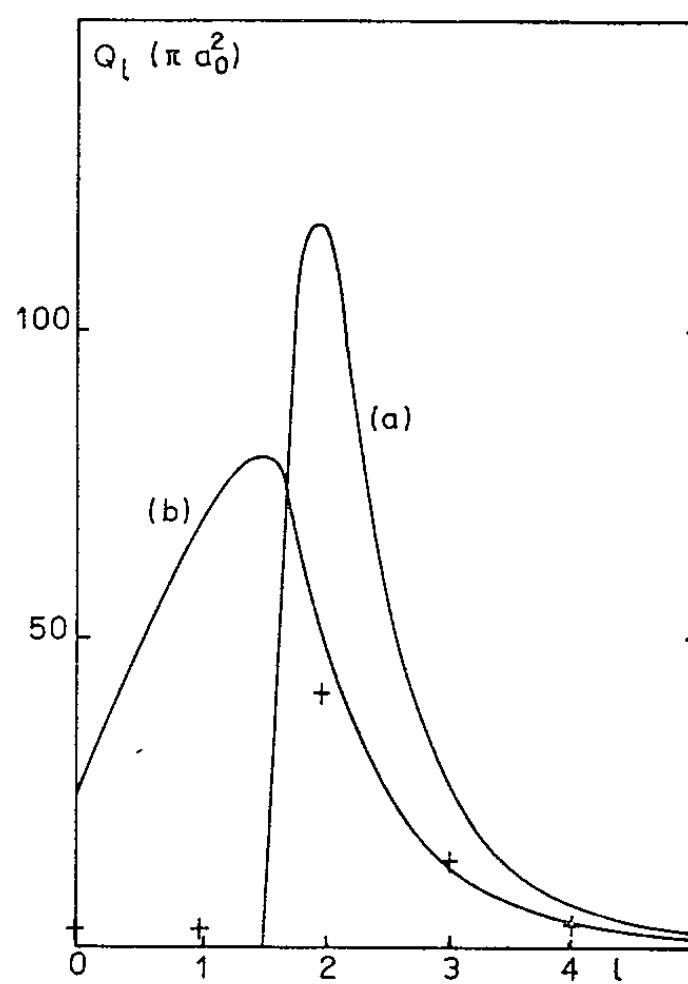


Fig. 2.

Dans la figure 2 nous comparons les résultats obtenus par Salmona ([4]) pour les ondes partielles ($k^2 = 0{,}16$) aux résultats obtenus grâce à la formule (3) (courbe a) et grâce à la formule (5) exacte pour $l \geq 1$ dans le cas d'un potentiel de polarisation (courbe b). On trouve $Q = 141\,\pi a_0^2$ dans le premier cas et $Q = 155\,\pi a_0^2$ dans le second.

$$Q(\text{exp}) = 260 \qquad \text{et} \qquad Q(\text{Salmona}) = 66\,\pi a_0^2.$$

Certes, les méthodes semi-classiques ne peuvent donner de bons résultats pour $l = 0$ et $l = 1$, mais les sections partielles de Salmona sont grossièrement sous-estimées par suite de la négligence de l'échange. Par contre, avec la formule (5), nous trouvons sensiblement les mêmes résultats pour $l \geq 2$. En effet, au rayon moyen $\bar{r}$ de l'atome dans l'état $3s$ correspond un moment angulaire unitaire : pour $l > 1$, l'électron diffusé

est en moyenne extérieur à l'atome, et la force auquel il est soumis est due principalement à la distorsion de la distribution de charge de l'atome (donc à sa polarisabilité).

Les formules semi-classiques de section de diffusion donnant de bons résultats dans le domaine d'énergie $0{,}01 < k^2 < 0{,}25$, il est légitime de dire avec Vainshtein et Sobelman ([6]) que les facteurs d'amortissement tendent vers leur valeur adiabatique de Lindholm aux faibles énergies. Aux énergies plus fortes, les termes inélastiques deviennent prédominants comme on sait ([2]). Dans le cas des transitions dans les ions positifs, Seaton ([3]) a proposé une méthode empirique donnant le déphasage n_0 ($l = 0$) pour les états fondamentaux. La connaissance de niveaux doublement excités pour les atomes neutres à deux électrons de valence doit même nous permettre d'obtenir les déphasages n_0 correspondant à la diffusion des premiers états excités des ions positifs correspondants.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) BARANGER, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 855.

(2) BRÉCHOT et VAN REGEMORTER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 609.

(3) MOISEIWITSCH, *Elastic scattering of electrons, in* BATES, *Atomic and Molecular Processes*, Academic Press, 1962.

(4) SALMONA et SEATON, *Proc. Phys. Soc.*, 77, 1961, p. 617; SALMONA, *Thèse*, Paris, 1963.

(5) SPRUCH, O'MALLEY et ROSENBERG, *J. Math. Phys.*, 2, 1961, p. 491.

(6) VAINSHTEIN et SOBELMAN, *Optika i Spectrosk.*, 6, 1959, p. 440.

(Observatoire de Paris-Meudon.)

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Formule de l'effet inertial de spin du photon dans le cas de la réflexion limite.* Note (*) de MM. **Olivier Costa de Beauregard** et **Charles Goillot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons proposé de chercher à trancher expérimentalement de l'existence ou de la non existence de l'effet inertial lié au spin ([2]) en utilisant les deux états de polarisation circulaire du photon en propagation; le principe de l'expérience consiste à faire tourner le faisceau d'un angle $2m\pi$ autour d'une direction fixe $z'z$ en lui laissant le degré de liberté parallèle à $z'z$; le raisonnement prévoit une séparation linéaire $\Delta z = 2m\lambda$ entre les deux états d'hélicité du faisceau de longueur d'onde λ. La condition pour obtenir un effet pur est évidemment qu'un état de polarisation circulaire soit conservé (avec son sens) tout le long du guide d'ondes.

D'après les formules et les résultats admis de l'optique classique, ceci peut être réalisé au moyen d'une suite de réflexions limites (telles que $\sin i = 1/n$); c'est même là le seul cas d'une réflexion ou d'une réfraction sur la surface de séparation de deux milieux (d'indice relatif n) répondant à la condition énoncée.

Pour donner la théorie de ce cas, prenons un plan de figure normal au plan de réflexion AB, et considérons un faisceau de largeur b parallèle au plan de figure ([3]), et de section rectangulaire $a \times b$. Soit $i = \pi/2 - \theta$ l'angle d'incidence; AC et BD représentent les traces de deux plans d'onde, incidente et réfléchie.

σ_0 désignant la densité de spin d'une onde initialement et finalement polarisée circulairement, nous avons à calculer l'impulsion transversale $\mathbf{T} = \iint \boldsymbol{\sigma} \wedge \mathbf{ds}$ sur la surface extérieure du tronçon de faisceau compris entre les plans d'onde AC et BD. Les contributions de ces deux plans, et la somme de celles des surfaces planes parallèles au plan de figure, sont nulles. Restent donc les contributions des surfaces se projetant en CED et en AB. La figure montre que

$$(1) \qquad \mathrm{CE} = \mathrm{ED} = b\,\mathrm{tg}^{-1}\,2\theta, \qquad \mathrm{AB} = b\sin^{-1}\theta.$$

Dans les deux cas, la densité de spin (parallèle au plan de figure) est parallèle à la surface correspondante, avec la valeur σ_0 dans le premier cas et, dans le second ([4]),

$$(2) \qquad \sigma_1 = 2\sigma_0\cos\theta\cos^2(ky\sin\theta) = 2\eta\sigma_0\cos\theta;$$

on a noté k la fréquence spatiale des ondes planes entrante et sortante, y l'ordonnée normale au plan de réflexion. Il y a doute *a priori* quant à la valeur de η à adopter sur le plan projeté en AB.

Finalement, l'impulsion transversale **T** par réflexion limite d'un faisceau polarisé circulairement est perpendiculaire au plan de figure avec la valeur

$$(3)\qquad T = 2ab\sigma_0\left(\frac{\eta}{\operatorname{tg}\theta} - \frac{1}{\operatorname{tg}2\theta}\right) = ab\sigma\left(\frac{2\eta-1}{\operatorname{tg}\theta} + \operatorname{tg}\theta\right).$$

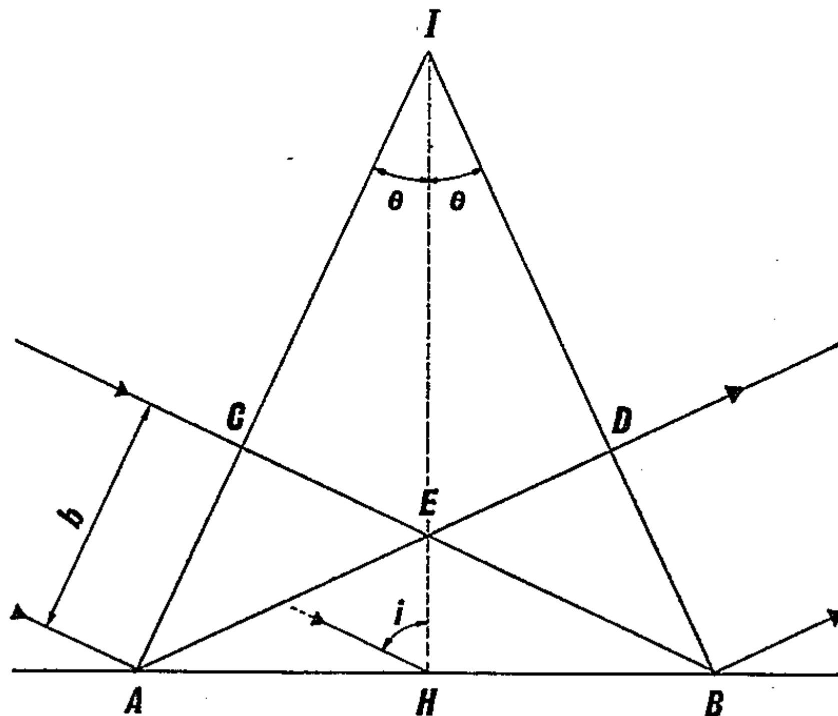
Il est maintenant clair qu'on doit prendre

$$(4)\qquad 2\eta = 1$$

en sorte que

$$(5)\qquad T = ab\sigma \operatorname{tg}\theta.$$

En effet, on peut faire varier continûment l'indice n et, corrélativement, l'angle θ; lorsque $n \to 1$ et $\theta \to 0$, on trouverait $T \to \infty$ si $2\eta \neq 1$, ce qui serait à la fois absurde et contraire à notre théorie générale ([2]).



La valeur (4) de η est d'ailleurs la plus vraisemblable *a priori*. C'est, en effet, la moyenne du facteur d'intensité $\cos^2(\quad) = [1 + \cos(\quad)]/2$ figurant dans (2); comme l'intégrale de surface correspond manifestement à une prise de moyenne sur une grandeur fonction de y qui, rigoureusement parlant, prend des valeurs sur tout le domaine $-\infty < y < +\infty$, le résultat (4) était le plus probable *a priori*.

Calculons enfin, d'après notre théorie, le décalage latéral $\pm\Delta z$ du plan d'incidence suivant l'état d'hélicité des photons. Soit N le nombre par centimètre cube de photons de l'un des deux états; $\sigma = N\hbar$ ($2\pi\hbar$, constante de Planck); le nombre de photons de l'état considéré dans le volume projeté en ABCED est $Nab^2/\operatorname{tg}\theta$; finalement, λ désignant toujours la longueur d'onde du faisceau, la valeur moyenne t de l'impulsion transversale par photon dans le volume considéré et l'impulsion longitudinale p par photon valent respectivement

$$(6)\qquad t = \pm\hbar b^{-1}\operatorname{tg}^2\theta, \qquad p = 2\pi\hbar\lambda^{-1}.$$

Nous avons à calculer, dans le cas limite $b \to 0$, l'effet de l'angle de déflexion $\pm\alpha$ dont la valeur moyenne dans le volume considéré est $\pm t/p$.

Le décalage transversal $\Delta z = \alpha b/\text{tg}\,\theta$ est bien trouvé indépendant de b, avec la valeur

$$(7) \qquad \pi\,\Delta z = \pm\,\lambda\,\text{tg}\,\theta = \pm\,\lambda_0 \sin\theta;$$

on a noté λ_0 la longueur d'onde dans le milieu extérieur ($\lambda_0 = n\lambda$, $n\cos\theta = 1$). La séparation linéaire entre les deux états de polarisation circulaire est donc $2\,|\Delta z|$, ce qui, aux notations près et à la substitution près $\theta \to \text{tg}\,\theta$, est la formule antérieurement trouvée (1).

Remarques complémentaires. — L'expérience conforme au schème précédent vaut indifféremment dans les domaines optique et hertzien.

Une incertitude provient de ce que le phénomène de la réflexion limite est, en réalité, beaucoup moins simple que ne le considérait l'optique classique (5). De nouveaux efforts théoriques et expérimentaux sont requis sur ce point (6); le thème de recherches que nous proposons s'inscrit naturellement dans cette perspective.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3978; *voir* aussi p. 4608.

(2) *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 904; *J. Math. pures et appl.*, 22, 1943, p. 118; *Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 200 et 16, 1962, p. 153; *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 466.

(3) Ce plan n'est pas normal à l'axe $z'z$ si l'ensemble du guide d'ondes est de forme hélicoïdale.

(4) Dans le vide, la formule (2) se déduit rigoureusement de la théorie du photon de L. de Broglie (*La mécanique ondulatoire du photon*, 1, Hermann, Paris, 1940, p. 169) : il faut considérer l'interférence de deux ondes planes de mêmes hélicité, fréquence et intensité, et de directions de propagation différentes.

(5) P. Acloque et Cl. Guillemet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4328, et références indiquées dans cette Note.

(6) J.-P. Mathieu, Communication privée à l'un d'entre nous (Ch. G.).

MÉTROLOGIE. — *Mesure absolue des très basses pressions au moyen d'un dispositif radiométrique à suspension diamagnétique.* Note (*) de MM. **Georges-Albert Boutry**, **Robert Évrard** et **René Perrin**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

La lévitation diamagnétique du graphite par des champs d'intensité et de géométrie convenables permet la réalisation de rotors parfaits suspendus sans aucun contact matériel. En soumettant un tel rotor à un couple provoqué par l'effusion thermique en régime moléculaire (couple de Knudsen ou couple « radiométrique ») et en intégrant le travail de ce couple sur un grand nombre de tours, on peut, à partir de la variation de vitesse angulaire observée, déterminer avec précision des pressions allant de 10^{-5} à quelques 10^{-10} mm de mercure.

1. *Introduction.* — Le micromanomètre de Knudsen est aujourd'hui un instrument classique. Dans cet appareil, un équipage mobile suspendu par l'intermédiaire d'un fil de torsion est soumis à un couple provenant de l'impact sur une partie de la surface de l'équipage, de molécules rapides en provenance d'une source chaude. On sait, qu'en première approximation, les indications de cet appareil ne dépendent pas de la composition du gaz résiduel et permettent des déterminations absolues de la pression. Toutefois, le dispositif est fragile et très sensible aux vibrations. D'autre part, la mesure consiste à réaliser un équilibre entre le couple radiométrique et le couple de torsion du fil de suspension. Cette façon de faire limite la sensibilité : pour des pressions inférieures à 10^{-6} mm de mercure, l'emploi des jauges du type Knudsen devient très incommode.

Dans la nouvelle méthode décrite ci-dessous, le couple radiométrique agit au contraire sur un équipage mobile tournant librement autour d'un axe non matérialisé; pourvu que l'amortissement reste négligeable, la vitesse angulaire ω est alors uniformément accélérée : on pourra ainsi, en observant la variation de ω, mesurer le travail du couple, intégré sur un nombre suffisant de tours. La sensibilité, fonction linéaire de la durée de la mesure, peut évidemment être beaucoup plus grande que dans le cas d'une détermination statique des forces.

2. *Dispositif de mesure.* — L'enveloppe de la jauge est constituée par un tube de verre d'environ 1 cm de diamètre. Ce tube contient un disque mince de graphite pur (épaisseur : 1/10; diamètre : 4 mm). La jauge est placée dans un champ magnétique divergent et possédant la symétrie de révolution autour d'un axe vertical. Ce champ est produit par un électro-aimant dont la pièce polaire supérieure est percée d'un trou cylindrique permettant l'introduction du tube de la jauge (*fig.* 1); l'entrefer a un volume compris entre 1 et 2 cm^3 et la valeur maximale du champ qui y règne est d'environ 15 000 gauss. Dans ces conditions, le disque de graphite se trouve suspendu sans contact matériel dans une position stable et presque verticale; lancé grâce à l'action d'une perturbation extérieure quelconque, il tourne librement autour de l'axe de révolution du champ (cet axe est

d'ailleurs confondu à quelques degrés près avec un diamètre du disque). Les amortissements sont négligeables; en particulier, le flux magnétique coupé par le disque dans sa rotation reste constant par raison de symétrie et les courants de Foucault sont imperceptibles.

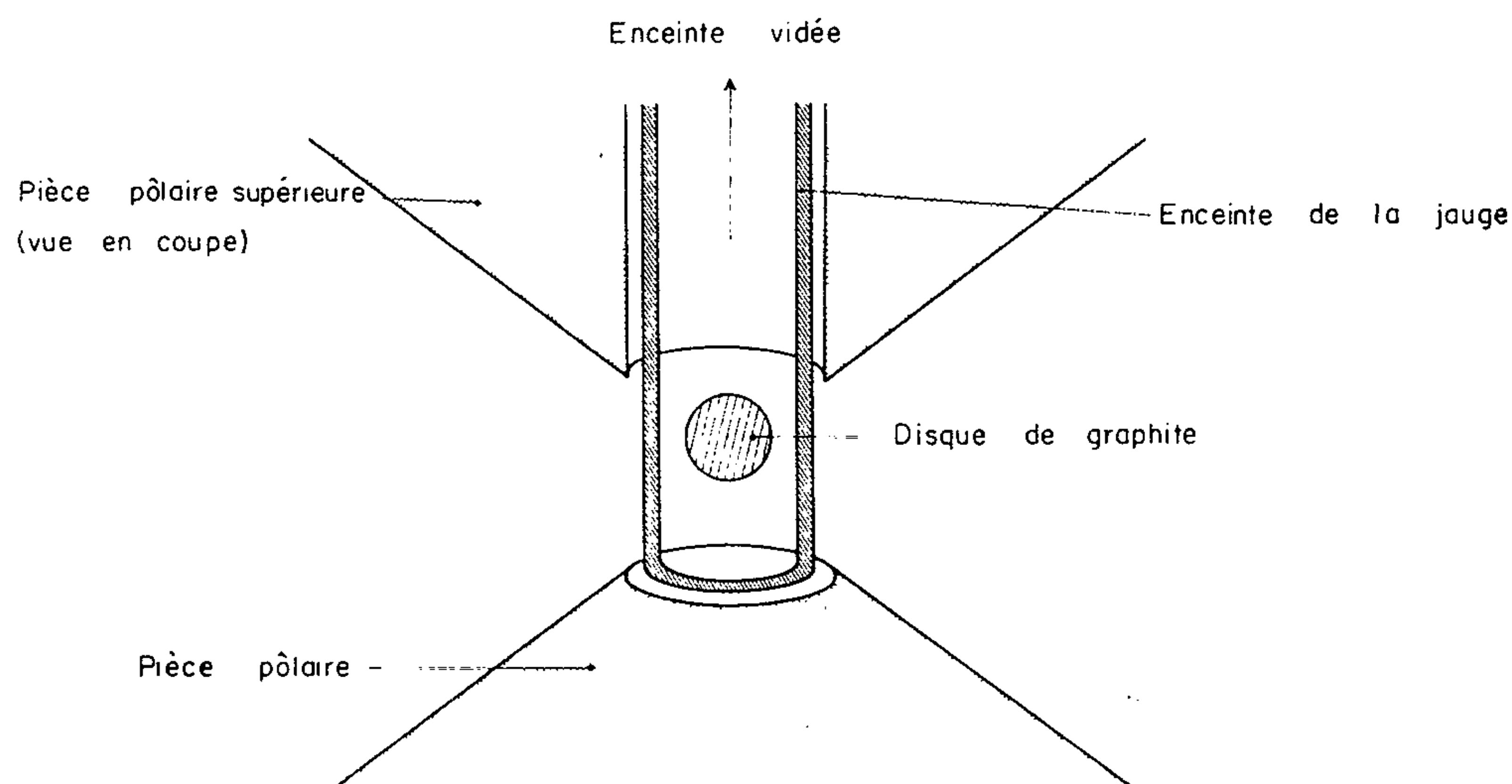


Fig. 1. — Lévitation du disque de graphite entre les pôles de l'électroaimant (le dispositif radiométrique n'est pas représenté).

Le disque tournant est soumis à un couple de Knudsen. Dans notre montage (*fig.* 2), ce couple est engendré par la présence d'une enceinte

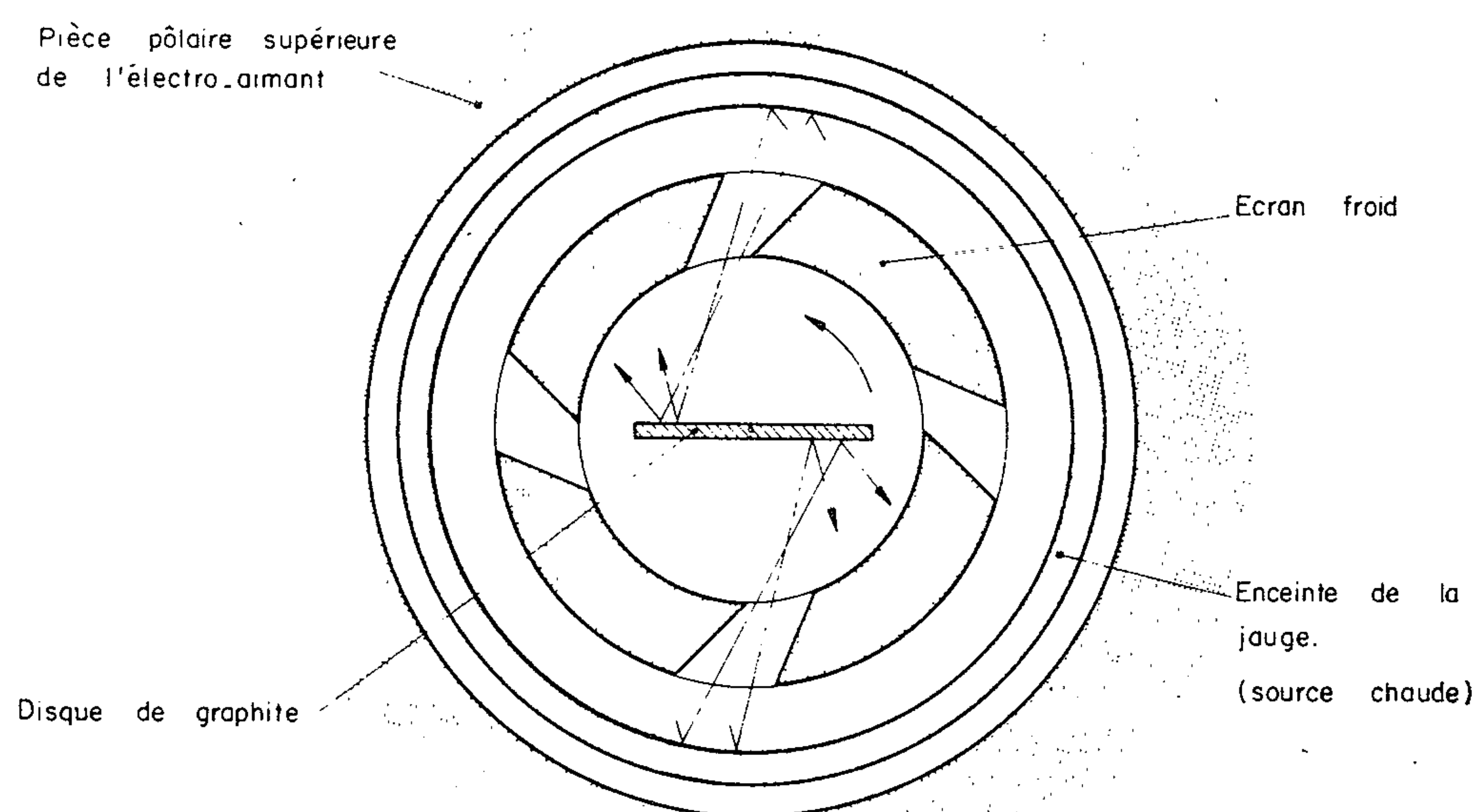


Fig. 2. — Vue en coupe du dispositif radiométrique.

chaude cylindrique partiellement masquée par des écrans froids, si bien que le disque reçoit l'impact des molécules chaudes sur deux demi-faces seulement : l'ensemble du dispositif fonctionne comme une turbine en régime moléculaire .

Le couple et l'accélération du mouvement de rotation du disque sont des fonctions linéaires de la pression p à mesurer. La détermination de la variation de vitesse au bout d'un temps t permet donc de déterminer p. Notons ici qu'il faut tenir compte d'une pression de radiation parasite due

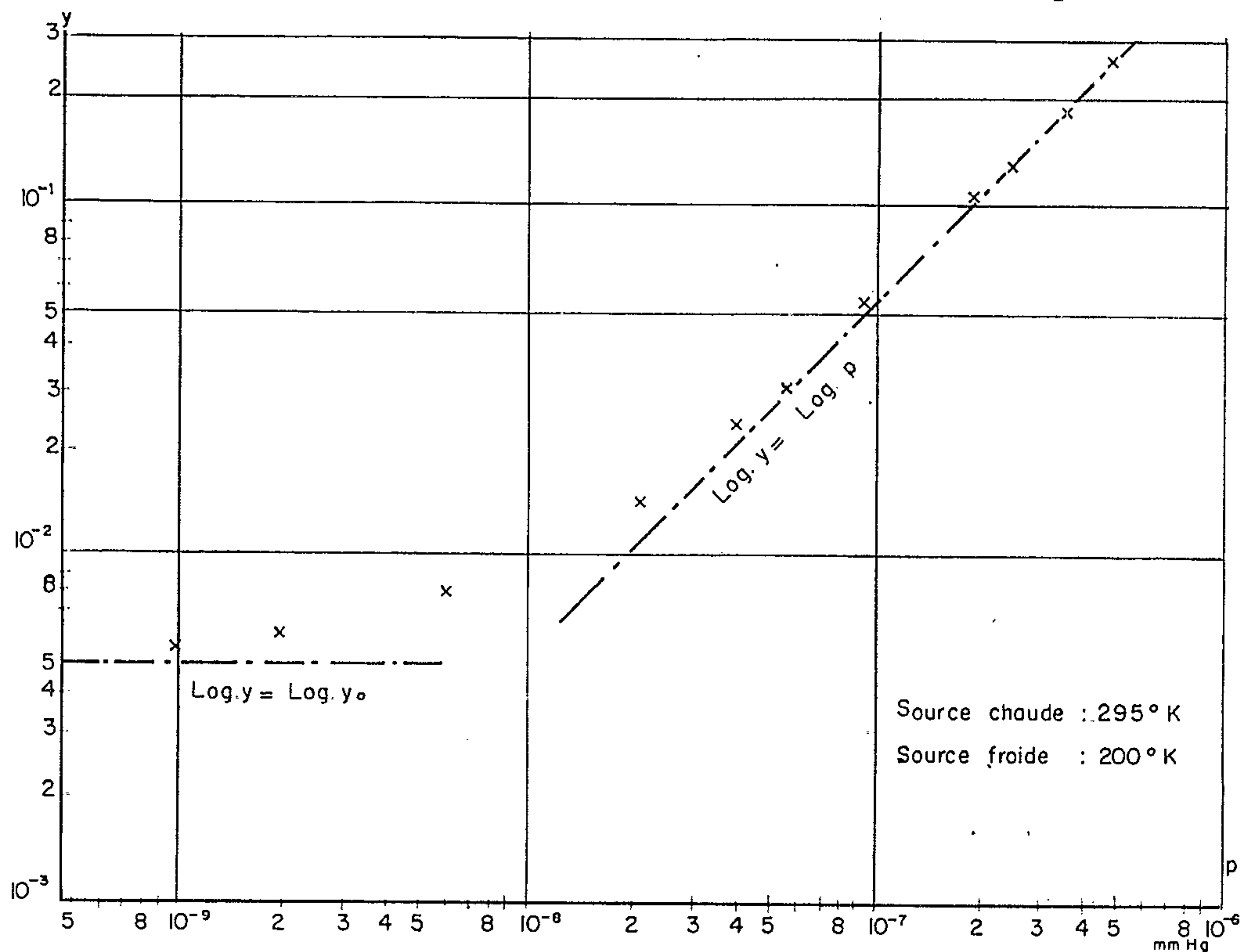


Fig. 3.

au rayonnement infrarouge émis par la source chaude : c'est l'existence de cette pression de radiation qui déterminera la limite inférieure des pressions mesurables. Pour diminuer cette limite inférieure, il faudra abaisser à la fois la température de la source chaude et de la source froide.

3. *Vérifications expérimentales.* — A titre d'exemple, la figure 3 donne, en coordonnées logarithmiques, l'accélération angulaire y en fonction de la pression p déterminée par une jauge à ionisation du type Bayard-Alpert. On constate qu'en admettant que les indications de cette dernière jauge sont exactes, on a bien

$$y = kp + y_0, \tag{1}$$

où k est un facteur de proportionnalité qui dépend de la géométrie du dispositif radiométrique, des dimensions du disque et des températures

utilisées; y_0 est un terme indépendant de p, correspondant à la pression de radiation.

Pour $kp \gg y_0$, la relation (1) peut s'écrire

$$\log y = \log p + \log k.$$

En coordonnées logarithmiques, on obtient donc une droite de pente 1.

Pour $kp \ll y_0$, on aura simplement

$$\log y = \log y_0 = \text{Cte}.$$

Sur la courbe représentée, la valeur de y_0 est relativement élevée. Cela vient du fait que la surface de la source chaude était constituée par l'enveloppe de verre de la jauge qui se trouvait à la température ordinaire. Les résultats sont beaucoup améliorés si l'on travaille à basse température. Avec une source chaude métallique portée à 140°K et des écrans refroidis à 100°K environ, la pression de radiation ne commence à devenir gênante qu'au-dessous de 10^{-9} mm de mercure. On peut donc espérer obtenir de cette manière des mesures absolues et précises dans un domaine allant de 10^{-4} à quelques 10^{-10} mm de mercure.

Nous avons jusqu'ici contrôlé l'appareil avec une jauge à ionisation. C'est évidemment l'opération inverse qui doit être réalisée. Il faut pour cela connaître la valeur du facteur k; le calcul théorique de k n'est possible que pour des géométries très simples et fait d'ailleurs intervenir des constantes dont la valeur est mal connue (coefficients d'accommodation). Cependant, en régime moléculaire, k est indépendant de la pression; on le déterminera donc expérimentalement une fois pour toutes en comparant les indications de l'appareil avec celles d'une jauge de Mac-Leod, dans le domaine de sensibilité où ce dernier appareil donne encore des indications sûres.

Il semble donc qu'on dispose maintenant d'une méthode rigoureuse et commode d'étalonnage des jauges à ionisation dans le domaine de l'ultra-vide : bien que très sensible, le nouveau micromanomètre est robuste, indifférent aux vibrations; en outre, le dispositif de suspension (électro-aimant) est extérieur à la jauge et le dégazage de l'appareil, même à haute température, peut être facilement effectué.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquée.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Variation de la puissance absorbée par un quadripôle en hyperfréquence, en fonction du dipôle de fermeture.* Note (*) de MM. **Serge Lefeuvre** et **Jean-Claude Matheau**, présentée par M. Charles Camichel.

Étude des variations de l'énergie dissipée dans un quadripôle en fonction des variations de la charge de sortie, en utilisant les propriétés des coefficients de la matrice S.

Considérons un quadripôle symétrique terminé par une charge quelconque (*fig.* 1) et écrivons la conservation de l'énergie. Si P est l'énergie dissipée dans le quadripôle :

$$A_1 A_1^* + A_2 A_2^* = B_1 B_1^* + B_2 B_2^* + P.$$

Divisons tous les termes de cette relation par $A_1 A_1^*$ et remplaçons les expressions A_2/A_1, B_1/A_1, B_2/A_1, par leur valeur calculée en fonction des coefficients de la matrice S du quadripôle et du coefficient de réflexion Γ_s de la charge (1), soit

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{r_{12}\Gamma_S}{1 - r_{11}\Gamma_S}; \qquad \frac{B_1}{A_1} = r_{11} + \frac{r_{12}^2\Gamma_S}{1 - r_{11}\Gamma_S}; \qquad \frac{B_2}{A_1} = \frac{r_{12}}{1 - r_{11}\Gamma_S}$$

Si

$$q = \frac{P}{A_1 A_1^*} = 1 - \frac{|OO'|^2 |1 - \Gamma_s OO'|^2 + |OO'|.|OO''|(1 - |\Gamma_S|^2)}{|1 - OO'\Gamma_S|^2},$$

en posant

$$\overrightarrow{OO'} \sim \text{affixe } O' = |r_{11}| e^{j\varphi_{11}},$$
$$\overrightarrow{OO''} \sim \text{affixe } O'' = |r_2| e^{j\varphi_2},$$
$$|O'O''| = a,$$
$$\Gamma_s = \rho\, e^{j\alpha}.$$

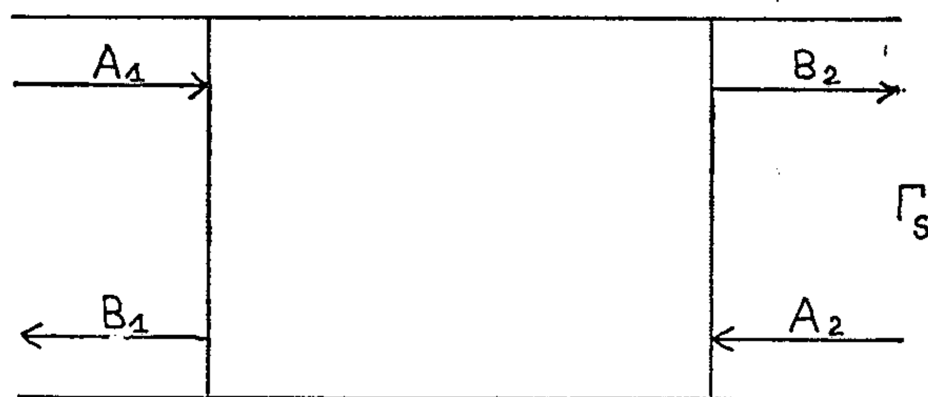


Fig. 1.

cette expression se met sous la forme suivante :

$$q = \frac{\left\{ \begin{array}{l} (|r_{11}|^2 - |r_{11}|^2 |r_2|^2 + a|r_{11}|)\rho^2 + 2|r_{11}| \\ \quad \times [|r_{11}|.|r_2| \cos(\alpha + \varphi_2) - \cos(\alpha + \varphi_{11})] + 1 - |r_{11}|^2 - |r_{12}|^2 \end{array} \right\}}{|r_{11}|^2\rho^2 - 2|r_{11}|\rho\cos(\alpha + \varphi_{11}) + 1}.$$

Pour mettre en évidence que q est identiquement nul pour un quadripôle non dissipatif, le coefficient de ρ^2 et le terme constant du numérateur s'écrivent

$$\cos^2\theta\,(\sin^2\theta + 4\cos^2\theta\cos^2\psi\sin^2\psi\cos^2\varphi_0) \quad \text{et} \quad \sin^2\theta,$$

en employant des formules précédemment établies (2).

L'étude de la variation de q en fonction de ρ à α constant, conduit aux courbes représentées sur la figure 2.

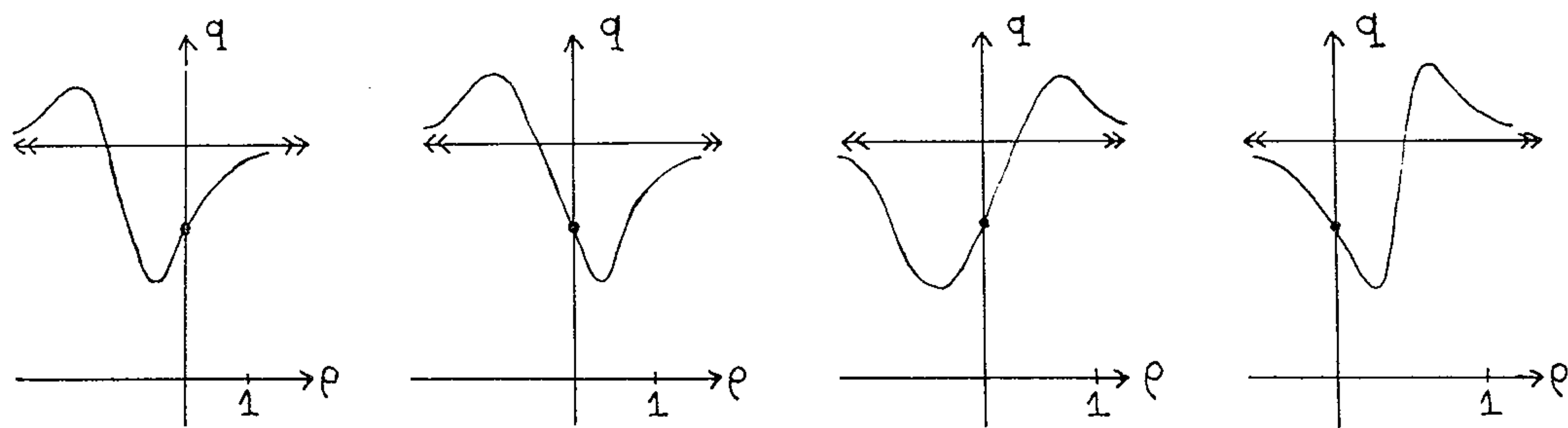


Fig. 2.

Pour des valeurs particulières de α qu'on sait définir en fonction des paramètres du quadripôle, la courbe $q(\rho)$ dans l'intervalle (0, 1) peut présenter un, deux extrémums ou aucun.

L'étude de la variation de q en fonction de α à ρ constant conduit à des courbes présentant toujours deux extrêmums dans un intervalle d'amplitude 2π.

Ces résultats sont illustrés par un travail effectué au laboratoire, *Étude et réalisation d'un discriminateur en hyperfréquence* (3). Le quadripôle est un cristal détecteur IN 23 B placé dans le guide, et la charge, est une cavité à une sortie sans pertes. En fonction de la fréquence, au voisinage de la résonance, seul α varie, l'énergie dissipée en hyperfréquence, est convertie en énergie basse fréquence; l'ensemble peut être considéré comme un discriminateur.

(*) Séance du 10 juin 1963.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3288.
(2) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4135.
(3) J.-Cl. Vidallon, *Thèse*, 25 juin 1960.

(*Laboratoire d'Électronique et Haute Fréquence, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse.*)

MAGNÉTISME. — *Théorie du ferromagnétisme d'un système de spins* $S = 1/2$ *couplés entre eux par des interactions d'échange.* Note (*) de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Récemment, l'introduction par Bogoljubov et Tjablikov [1] des méthodes de fonctions de Green « avancées » et « retardées » dans les problèmes du ferromagnétisme a donné lieu à d'importants progrès de la théorie [[2], [3]]. En particulier, il est devenu possible de calculer l'aimantation à toute température avec une approximation meilleure que celle du champ moléculaire. Cependant, la détermination de l'aimantation spontanée dans le domaine ferromagnétique et de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique — ce à quoi se bornent tous les travaux récents — n'épuise pas la question. Il faut encore savoir évaluer les corrélations de spin, nécessaires à l'étude des problèmes de diffusion magnétique de neutrons et de phonons.

La théorie des ondes de spin permet d'atteindre les corrélations, mais elle n'est valable qu'à très basse température [4]. La méthode des fonctions de Green avancées et retardées offre un cadre naturel pour la détermination de ces corrélations. Cependant, la mise en œuvre de la méthode n'est pas simple. En effet, chaque corrélation nécessite la connaissance d'une fonction de Green particulière, en général différente de celles qui interviennent dans le calcul de l'aimantation. Pour la déterminer, il faut introduire un « découplage » particulier et les calculs deviennent rapidement compliqués, surtout pour la diffusion magnétique des phonons où l'interaction spin-phonons est loin d'être aussi simple que l'interaction entre les spins ferromagnétiques et les neutrons.

C'est pourquoi nous introduisons ici une autre méthode. Nous l'exposerons pour le cas de spins $S = 1/2$ et la généraliserons ultérieurement *Elle permet d'obtenir* très simplement non seulement l'aimantation spontanée, mais également *toutes les corrélations de spin à des températures inférieures à la température de Curie.*

2. Considérons donc un système de N spins $S_1, S_2, \ldots, S_N$ ($S = 1/2$) dans un volume V, couplés entre eux par des interactions d'échange. L'hamiltonien $\mathcal{H}$ est

$$\mathcal{H} = -2\sum_{l>m} J(R_{lm})\,\vec{S}_l.\vec{S}_m, \tag{1}$$

R_{lm} est la distance entre les spins S_l et S_m. La transformation de Holstein et Primakoff ([5]) :

$$(2)\qquad \begin{cases} S_l^{+} = S_l^x + iS_l^y = \sqrt{2S}\sqrt{1-\dfrac{a_l^{\star} a_l}{2S}}\,a_l, \\ S_l^{-} = S_l^x - iS_l^y = \sqrt{2S}\,a_l^{\star}\sqrt{1-\dfrac{a_l^{\star} a_l}{2S}}, \\ S_l^z = S - a_l^{\star} a_l \end{cases}$$

permet d'écrire $\mathcal{H}$ sous la forme

$$(3)\qquad \mathcal{H} = -\sum_{l,m} J(R_{lm})\left[2S a_l^{\star}\sqrt{\left(1-\frac{a_l^{\star} a_l}{2S}\right)\left(1-\frac{a_m^{\star} a_m}{2S}\right)}\,a_m - 2S a_l^{\star} a_l + a_l^{\star} a_l a_m^{\star} a_m\right].$$

Holstein et Primakoff, se plaçant à très basse température, ne conservent dans $\mathcal{H}$ que les termes au plus du second ordre en $a^{\star}$ et a, arguant du fait que la *valeur moyenne* des termes négligés est faible. La transformation

$$(4)\qquad a_l = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}.\vec{R}_l} a_{\vec{k}}, \qquad a_l^{\star} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}.\vec{R}_l} a_{\vec{k}}^{\star}$$

diagonalise alors $\mathcal{H}$. Les excitations élémentaires ainsi trouvées sont les ondes de spin bien connues. Les opérateurs $a_k^{\star}$ et a_k vérifient

$$(5)\qquad a_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^{\star} - a_{\vec{k}}^{\star} a_{\vec{k}} = 1,$$

tous les autres commutateurs des $a^{\star}$ et a étant nuls.

3. *Une généralisation naturelle de la méthode précédente consiste, à température* T *non nécessairement basse, à remplacer ceux des opérateurs* $a^{\star}a$ *négligés par Holstein et Primakoff dans* (3) *par des nombres proportionnels à la déviation moyenne de spin*

$$(6)\qquad a^{\star} a = \alpha\,|\,S - S^z(T)\,| = \alpha\, n(T),$$

où $S^z(T)$ représente l'aimantation spontanée à la température T. Si l'on introduit (6) dans (3), $\mathcal{H}$ devient un nouvel opérateur $\mathcal{H}(T)$:

$$(7)\qquad \mathcal{H}(T) = -2S\left[1-\frac{\alpha\, n(T)}{2S}\right]\sum_{l,m} J(R_{lm})\,|a_l^{\star} a_m - a_l^{\star} a_l| = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}}(T)\, a_{\vec{k}}^{\star} a_{\vec{k}},$$

avec

$$(8)\qquad \hbar\omega_{\vec{k}}(T) = 2S\left[1-\frac{\alpha\, n(T)}{2S}\right]\sum_{R} J(R)\left[1-e^{i\vec{k}.\vec{R}}\right].$$

α *est maintenant choisi d'après le critère physique qu'au point de Curie* T_c où $n(T_c) = S$, *l'introduction d'une déviation de spin ne change pas la valeur de l'énergie moyenne* $\mathcal{H}(T_c)$, d'où

$$(9)\qquad \alpha = 2$$

C'est la renormalisation de l'énergie proportionnellement à l'aimantation. Notre méthode consiste maintenant à *redéfinir les opérateurs* S^+, S^- *et* S^z *à l'aide de* (6) *et* (9). Nous poserons donc

$$(10)\qquad \begin{cases} S_l^+ = \sqrt{2S\left(1-\dfrac{n(T)}{S}\right)}\dfrac{1}{\sqrt{N}}\displaystyle\sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}.\vec{R}_l} a_{\vec{k}}, \\ S_l^- = \sqrt{2S\left(1-\dfrac{n(T)}{S}\right)}\dfrac{1}{\sqrt{N}}\displaystyle\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}.\vec{R}_l} a^*_{\vec{k}}, \\ S_l^z = S - 2S\left(1-\dfrac{n(T)}{S}\right)\dfrac{1}{N}\displaystyle\sum_{\vec{k},\vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_l} a^*_{\vec{k}} a_{\vec{k}'}, \end{cases}$$

où nous avons utilisé l'identité $S^z = S - S^-S^+$. a_k^* et a_k sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un quantum (8), ils sont définis par (4) et vérifient les relations (5).

En écrivant (6) et (9), nous avons négligé les fluctuations de l'aimantation devant sa valeur moyenne. En l'absence de champ magnétique extérieur, les corrélations de spin que nous pourrons déterminer à l'aide de (8) et (10) ne vaudront donc que pour $T < T_c$; elles ne vaudront pas au voisinage immédiat de T_c où les fluctuations d'aimantation sont très importantes.

4. $n(T)$ est maintenant déterminé par une condition de self-consistence :

$$(11)\qquad n(T) = S - \langle S^z(T)\rangle = 2S\left(1-\frac{n(T)}{S}\right)\frac{1}{N}\sum_{\vec{k},\vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_l}\langle a^*_{\vec{k}} a_{\vec{k}'}\rangle,$$

avec

$$(12)\qquad \langle O\rangle = \frac{\mathrm{Trace}\left[e^{-\frac{\mathcal{H}(T)}{\varkappa T}}O\right]}{\mathrm{Trace}\left[e^{-\frac{\mathcal{H}(T)}{\varkappa T}}\right]}.$$

Il vient ainsi, portant (12) dans (11),

$$(13)\qquad \frac{n(T)}{2[S-n(T)]} = \frac{V}{N}\frac{1}{(2\pi)^3}\int\frac{d\vec{k}}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{\varkappa T}}-1}.$$

C'est l'équation de Bogoljubov et Tjablikov. Elle permet de calculer $n(T)$. L'intégrale sur $\vec{k}$ porte sur la première zone de Brillouin.

5. Pour traiter les problèmes de diffusion, on peut, soit porter directement le changement de variables (10) dans l'interaction entre spins ferromagnétiques et particules diffusées et calculer les éléments de matrice nécessaires, soit suivant Van Hove évaluer les corrélations de spin. En représentation de Heisenberg, a_k^* et a_k deviennent

$$(14)\qquad a^*_{\vec{k}}(t) = e^{i\omega_k t}a^*_{\vec{k}},\qquad a_{\vec{k}}(t) = e^{-i\omega_k t}a_{\vec{k}}.$$

Portant (14) dans (10), on obtient les opérateurs S^{+}, S^{-} et S^{z} en représentation de Heisenberg. On peut alors, en utilisant (12), calculer les corrélations de spin. On trouve finalement, pour $T < T_{c}$:

$$\left\langle S^{+}(\vec{R}, t) S^{-}(0, 0) \right\rangle = 2 \langle S^{z}(T) \rangle \frac{V}{N} \frac{1}{(2\pi)^{3}} \int \frac{d\vec{k}}{e^{\frac{\hbar\omega_{k}}{\varkappa T}} - 1} e^{i[\vec{k}.\vec{R} + \omega_{k} t]},$$

$$\left\langle S^{z}(\vec{R}, t) S^{z}(0, 0) \right\rangle = \langle S^{z}(T) \rangle^{2} + 4 \langle S^{z}(T) \rangle^{2} \left(\frac{V}{N} \right)^{2} \frac{1}{(2\pi)^{6}} \int d\vec{k} \int d\vec{k}'$$

$$\times \frac{e^{\frac{\hbar\omega_{k'}}{\varkappa T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_{k}}{\varkappa T}} - 1 \right)\left(e^{\frac{\hbar\omega_{k'}}{\varkappa T}} - 1 \right)} e^{i[(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R} + (\omega_{k} - \omega_{k'}) t]},$$

$$\left\langle S^{+}(\vec{R}, t) S^{+}(0, 0) \right\rangle = \left\langle S^{-}(\vec{R}, t) S^{-}(0, 0) \right\rangle$$

$$= \left\langle S^{+}(\vec{R}, t) S^{z}(0, 0) \right\rangle = \left\langle S^{-}(\vec{R}, t) S^{z}(0, 0) \right\rangle = 0.$$

Il apparaît sur ces relations que les temps de corrélation des différentes moyennes — temps de régression des fluctuations spontanées correspondantes — tendent vers l'infini lorsque T tend vers T_{c}, en accord avec un résultat déduit par Van Hove (4) de considérations plus générales (6).

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) BOGOLJUBOV et TJABLIKOV, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 126, 1959, p. 53; D. N. ZUBAREV, *Usp. Fiz. Nauk*, 71, 1960, p. 71.

(2) R. TAHIR-KHELI et D. TER HAAR, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 88.

(3) H. B. CALLEN, *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 890.

(4) L. VAN HOVE, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1374.

(5) T. HOLSTEIN et H. PRIMAKOFF, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 1098.

(6) Ce travail était achevé lorsque l'auteur eut connaissance du travail de F. ENGLERT, *Phys. Rev. Lett.*, 5, 1960, p. 102. Son traitement, différent dans la forme, est proche du nôtre quant au fond. Mais il ne calcule pas les corrélations.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Diffraction des ondes électromagnétiques par un réseau à profil triangulaire.* Note (*) de M. **Paul Bousquet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les coefficients des équations linéaires permettant le calcul des amplitudes complexes des ondes planes diffractées par un réseau à profil polygonal [1] prennent une forme particulière dans le cas des réseaux « échelettes », c'est-à-dire à profil triangulaire. Après avoir explicité ces coefficients, on donne un exemple d'application des équations correspondantes.

Dans une Note récente [1], nous avons établi les systèmes d'équations permettant de calculer les amplitudes complexes des ondes planes diffractées par un réseau à profil polygonal. Nous nous proposons d'expliciter ici la forme prise par les coefficients de ces équations dans le cas particulier des réseaux échelettes, c'est-à-dire lorsque le profil est triangulaire.

Soit donc un réseau de pas c, à profil triangulaire, formant la surface de séparation entre le milieu (1), d'indice 1 et le milieu (2), d'indice $n = \nu - jk$. Le plan xOy est le plan moyen du réseau; les traits sont parallèles à Oy et, par suite, le plan d'incidence est le plan xOz; l'axe Oz est dirigé vers le milieu (2). De manière générale, nous utilisons ici les mêmes notations et faisons les mêmes conventions que dans les articles précédents [[1], [2], [3]].

Suivant la méthode exposée en [1], divisons l'intervalle HK, de longueur c, en deux intervalles HI et IK, de longueurs respectives Δx_1 et Δx_2, dont les milieux sont les points d'abscisses $x_1 = 0$ et $x_2 = c/2$. On pose $\Delta x_1 = fc$, avec $0 < f < 1$, et par suite $\Delta x_2 = (1 - f)\, c$.

Soit, d'autre part, h la profondeur des sillons (*fig.* 1). La forme de ces derniers est caractérisée par les rapports h/c et $\Delta x_1/\Delta x_2$, c'est-à-dire par h/c et f.

Les coefficients $A_{1,\nu}$ et $A_{2,\nu}$, relatifs respectivement aux facettes AB et BC [1], s'écrivent dans ces conditions

$$A_{1,\nu} = \frac{\sin\pi\left(\frac{h}{\lambda}\cos i + \nu f\right)}{\pi\left(\frac{h}{\lambda}\cos i + \nu f\right)} f,$$

$$A_{2,\nu} = \frac{\sin\pi\left[\frac{h}{\lambda}\cos i - \nu(1-f)\right]}{\pi\left[\frac{h}{\lambda}\cos i - \nu(1-f)\right]} (1-f)\, e^{-j\pi\nu}.$$

On en déduit $B_\nu(\cos i)$ sous la forme

$$B_\nu(\cos i) = \frac{\sin\pi\left(\frac{h}{\lambda}\cos i + \nu f\right)}{\pi\left(\frac{h}{\lambda}\cos i + \nu f\right)}\, \frac{\frac{h}{\lambda}\cos i}{\frac{h}{\lambda}\cos i - \nu(1-f)}.$$

Les coefficients C_ν se calculent facilement aussi. On trouve

$$C_\nu(\cos i) = \frac{-\lambda\nu}{c\cos i} B_\nu(\cos i).$$

Il est par suite possible de ne faire intervenir que les coefficients B dans les équations, à l'exclusion des coefficients C. Dans ces conditions, les systèmes linéaires permettant de calculer les amplitudes E_m^r et E_m^t des différentes ondes planes diffractées respectivement dans les milieux (1) et (2) prennent la forme suivante, pour les deux directions de polarisation.

A. *Champ électrique incident parallèle aux sillons :*

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} [B_{\nu+m}(w_m^t) E_m^t - B_{\nu+m}(w_m^r) E_m^r] = B_\nu(\cos i),$$

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} w_m^t \left[1 + \frac{m(m+\nu)}{(w_m^t)^2} \frac{\lambda^2}{c^2}\right] B_{\nu+m}(w_m^t) E_m^t - \ldots$$

$$- \sum_{m=-\infty}^{+\infty} w_m^r \left[1 + \frac{m(m+\nu)}{(w_m^r)^2} \frac{\lambda^2}{c^2}\right] B_{\nu+m}(w_m^r) E_m^r = \cos i B_\nu(\cos i).$$

B. *Champ électrique incident perpendiculaire aux sillons.* — Les équations permettent alors le calcul des amplitudes H_m^r et H_m^t des champs magnétiques diffractés; il est facile d'en déduire les champs électriques E_m^r et E_m^t,

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} [B_{\nu+m}(w_m^t) H_m^t - B_{\nu+m}(w_m^r) H_m^r] = B_\nu(\cos i),$$

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left\{1 + \frac{\lambda}{c} \frac{(m+\nu)}{(w_m^t)^2} \left[\frac{m\lambda}{c} + (1-n^2)\sin i\right]\right\} \frac{w_m^t}{n^2} B_{\nu+m}(w_m^t) H_m^t - \ldots$$

$$- \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left[1 + \frac{m(m+\nu)}{(w_m^r)^2} \frac{\lambda^2}{c^2}\right] w_m^r B_{\nu+m}(w_m^r) H_m^r = \cos i B_\nu(\cos i).$$

Il est remarquable que ces équations ont exactement la même forme que celles relatives à un réseau sinusoïdal [2], les fonctions B remplaçant ici les fonctions de Bessel qui s'introduisent dans le cas du réseau sinusoïdal.

Les divers coefficients ont la forme suivante :

$$B_{\nu+m}(w_m^r) = \frac{\sin\pi\left[\frac{h}{\lambda} w_m^r + (\nu+m)f\right]}{\pi\left[\frac{h}{\lambda} w_m^r + (\nu+m)f\right]} \frac{\frac{h}{\lambda} w_m^r}{\frac{h}{\lambda} w_m^r - \nu(1-f)}.$$

$B_{\nu+m}(w_m^t)$ se déduit du précédent par simple substitution de w_m^t à w_m^r. L'expression de $B_\nu(\cos i)$ a été donnée plus haut. Rappelons, d'autre part,

que les expressions explicites des coefficients ϖ'^{r}_{m} et ϖ'^{t}_{m}, qui dépendent de la nature du milieu (2), ont été données en [2].

Les systèmes linéaires précédents résolvent en toute rigueur le problème de la diffraction des ondes électromagnétiques par un réseau échelette quelconque.

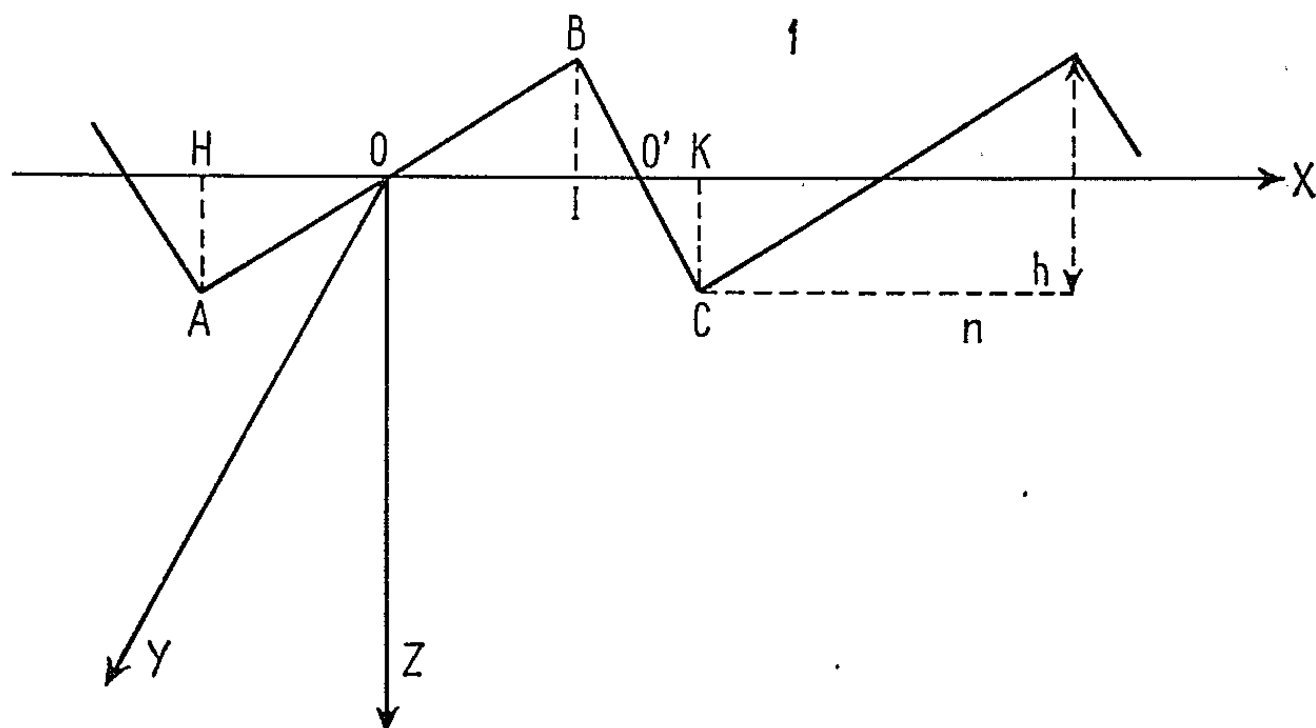


Fig. 1.

A titre d'exemple, nous avons considéré un réseau dont les caractéristiques, données par Madden et Strong [4], sont les suivantes : pas $c = 15{,}8\ \mu$; les inclinaisons des facettes sur le plan moyen du réseau sont égales à 37 et 49°.

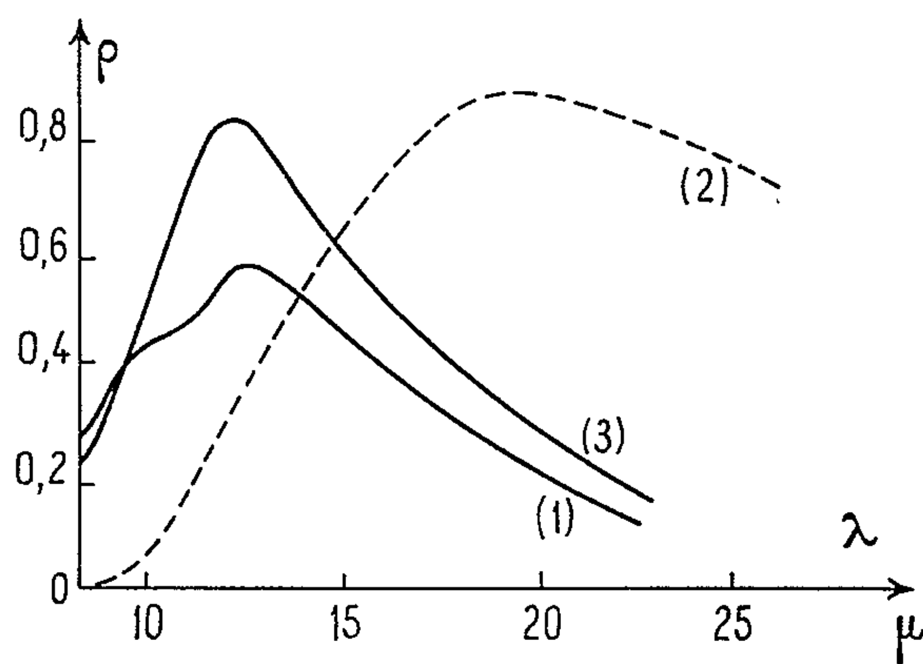


Fig. 2.

Le réseau est utilisé en montage de Littrow, le faisceau incident et le faisceau diffracté dans l'ordre $m = -1$ faisant entre eux un angle égal à 8°9. Madden et Strong utilisent cet exemple pour montrer que, lorsque le pas c du réseau est voisin de la longueur d'onde λ, les théories approchées, ne tenant pas compte du caractère vectoriel des ondes électromagnétiques, sont gravement en défaut.

Il compare ainsi la courbe (1), tracée expérimentalement, dans le cas où le champ électrique est parallèle aux sillons, à la courbe (2) calculée à partir d'une telle théorie. Ces courbes représentent les variations, en fonction de la longueur d'onde, du rapport ρ du flux diffracté, par le réseau dans l'ordre $m = -1$, au flux incident. Les écarts entre ces deux courbes sont considérables; on remarque, en particulier que, d'après la courbe (2), le flux diffracté devrait être maximal vers $\lambda = 20\ \mu$, alors qu'expérimentalement, on observe ce maximum vers $\lambda = 12\ \mu$. Par ailleurs, sur la courbe théorique (2), ρ est nul au-dessous de $\lambda = 9\mu$, tandis que, du côté des grandes longueurs d'ondes, ce rapport conserve une valeur supérieure à 0,70 jusque vers 25 μ. Au contraire, sur la courbe expérimentale, ρ est encore égal à 0,30 pour $\lambda = 9\mu$ tandis que, pour les grandes longueurs d'onde, il décroît de telle sorte que, pour $\lambda = 25\mu$, sa valeur est inférieure à 0,10.

Nous avons reporté sur la figure 2, la courbe (3) qui représente les valeurs de ρ que nous avons calculées à l'aide des équations que nous avons établies ci-dessus. On constate que cette courbe a la même forme que la courbe expérimentale tracée par Madden et Strong. Les valeurs de ρ que nous avons ainsi calculées sont supérieures d'environ 25 % en valeur relative aux valeurs expérimentales; ceci peut sans doute s'expliquer par le fait que la théorie s'applique à un réseau parfait, tandis qu'un réseau réel présente toujours quelques imperfections qui diminuent son efficacité. Par contre, les formes des courbes (1) et (3) présentent de très grandes analogies, et il est particulièrement important de noter que le maximum de ρ correspond exactement à la même longueur d'onde dans les deux cas.

Ceci prouve que seule une théorie vectorielle rigoureuse peut décrire correctement le comportement d'un réseau de diffraction. D'après les théories simplifiées, négligeant le caractère vectoriel des ondes électromagnétiques, l'effet de miroitement (« blaze ») devrait se produire, pour le réseau que nous étudions actuellement, vers $\lambda = 20\ \mu$ (courbe 2). L'expérience montre qu'il se produit en réalité vers $\lambda = 12\ \mu$ et notre théorie confirme cette valeur.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) P. BOUSQUET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3422.

(2) P. BOUSQUET et R. DELEUIL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1461.

(3) P. BOUSQUET, *Revue d'Optique*, 41, 1962, p. 277-294.

(4) R. P. MADDEN et J. STRONG, Appendice P, *Concepts of Classical Optics* par J. STRONG, Freeman et Co, San Francisco, p. 605.

(*Faculté des Sciences, Marseille.*)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Résonance paramagnétique électronique dans les produits d'oxydation de l'aniline.* Note (*) de MM. **Thierry Laederich** et **Philippe Traynard**, transmise par M. Louis Néel.

Des expériences de résonance paramagnétique électronique ont été effectuées sur différents produits d'oxydation de l'aniline, à savoir, l'éméraldine, la nigraniline et le noir d'aniline. Des signaux importants ont été détectés qui ont permis la mesure du *g*, de la largeur de raie à mi-hauteur, et de la concentration en centres paramagnétiques.

Pohl ([1]), Parini et Berlin ([2]) ont montré séparément que le noir d'aniline brut présentait un signal de résonance paramagnétique électronique (RPE). Or, il est bien connu que le noir d'aniline est, en général, un mélange complexe contenant notamment de l'émeraldine et de la nigraniline en quantités plus ou moins importantes. C'est pourquoi nous avons préparé ces corps aussi purs que possible pour voir s'ils possédaient effectivement des propriétés paramagnétiques qui pourraient être responsables de ce signal.

Nous avons oxydé l'aniline suivant le schéma présenté figure 1.

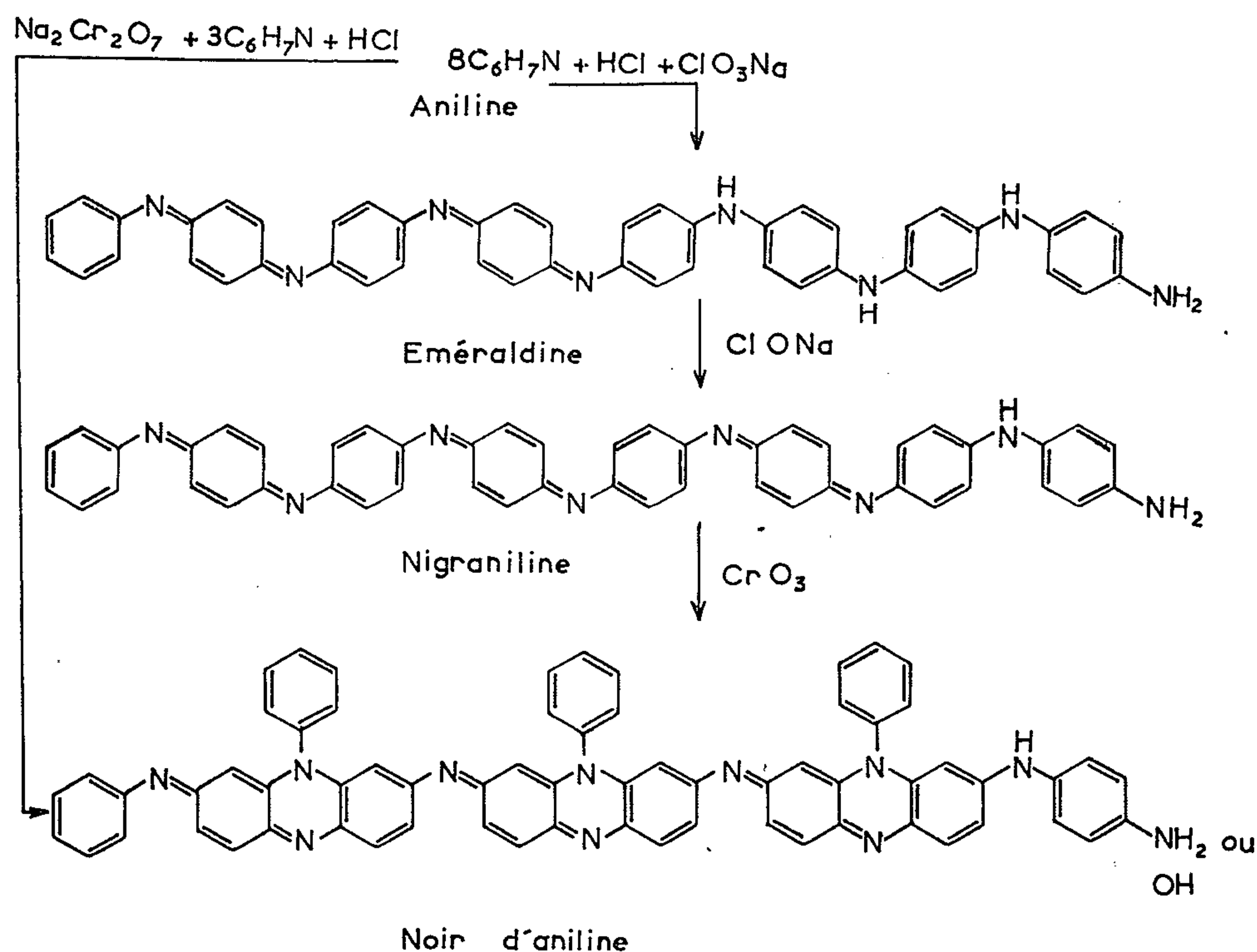


Fig. 1. — Schéma d'oxydation de l'aniline [([2]), ([3]), ([4]), ([5])].

Le chlorhydrate d'émeraldine a été préparé selon la méthode de Green [([3]), ([4]), ([5])] par oxydation à froid entre 0 et 5°C, en milieu acide fort, d'une solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline en présence de chlorure

de vanadium par le chlorate de sodium. Nous avons obtenu l'émeraldine par lavage du précipité à l'ammoniaque.

La nigraniline a été préparée par oxydation de l'émeraldine en suspension aqueuse par l'hypochlorite de sodium. Le chlorhydrate a été obtenu par lavage du précipité à l'acide chlorhydrique dilué.

Nous avons fait cinq préparations de noir d'aniline :

a. Noir I : Il a été préparé par oxydation directe d'une solution alcoolique d'aniline par une solution diluée d'acide chromique.

b. Noir II : Nous avons procédé comme Parini et Berlin ([2]), c'est-à-dire par oxydation chromique en milieu acide fort du chlorhydrate d'aniline, suivie d'un lavage du précipité à l'acide acétique à 80 % où les sels de chrome et les produits d'oxydation inférieurs sont assez solubles. La base est obtenue par traitement à l'ammoniaque du précipité; elle est ensuite lavée à l'alcool, à chaud, jusqu'à décoloration des extraits.

Le chlorhydrate est obtenu par traitement de la base en suspension aqueuse avec de l'acide chlorhydrique dilué. Le produit ainsi traité avait une teneur en chrome inférieure à 0,01 % contre 17 % pour le produit brut.

c. Noir III : Il a été préparé par oxydation d'une solution de chlorhydrate d'aniline ([6]) sur de la nigraniline en suspension aqueuse par une solution très diluée d'acide chromique. Ce produit a été débarrassé de ses impuretés chromiques comme le précédent.

d. Noir IV : Par référence à Pohl ([1]), nous avons oxydé du chlorhydrate d'aniline en milieu acide fort avec du chlorate de sodium.

e. Noir V : Constatant que tous les procédés classiques d'oxydation chromique mettaient en jeu une trop faible quantité d'acide pour solubiliser tout le chrome III formé par l'oxydation de l'aniline, nous avons utilisé une quantité d'acide telle que tout le chrome III formé soit solubilisé et que le pH en fin de réaction soit inférieur à 1. Le précipité obtenu a été traité comme les précédents.

Mesures de résonance paramagnétique électronique. — Elles ont été réalisées sur un spectromètre superhétérodyne à haute sensibilité, travaillant dans la gamme 3 cm. Les mesures du nombre de centres paramagnétiques ont été effectuées par la méthode mise au point par Nechtschein ([7]) qui consiste à comparer les signaux des corps étudiés à ceux d'un cristal d'oxyde de magnésium dopé au manganèse II fixé au fond de la cavité de résonance. Cette méthode permet également de mesurer dans de bonnes conditions le g et la largeur de raie.

Résultats expérimentaux. — Ils sont rassemblés pour plus de clarté dans le tableau ci-dessous (*fig.* 2).

Les chlorhydrates d'émeraldine et de nigraniline ont un signal important et de forme identique, seule l'intensité diffère, pour le premier 33 % de molécules sont paramagnétiques, pour le second 24 %. L'analogie des signaux est à rapprocher de l'analogie des structures. Les spectres n'étant

Corps étudié.	Couleur.	g.	Largeur de raie à mi-hauteur (gauss).	Nombre de centres para-magnétiques par gramme.	Remarques.
Émeraldine	Violet foncé	–	–	$< 10^{17}$	A
Chlorhydrate d'émeraldine	Vert	2,0034	2,7	$2,7.10^{20}$	
Nigraniline	Violet	–	–	$< 10^{17}$	A
Chlorhydrate de nigraniline	Bleu foncé	2,0034	2,7	2.10^{20}	
Noir I	Noir	–	700-750	$> 10^{20}$	B
Noir II, chlorhydrate brut	Noir	–	700-750	$> 10^{20}$	B
Noir II, base lavé	Noir violet	2,0031	9,4	$1,3.10^{19}$	C
Noir II, chlorhydrate lavé	Noir	2,0028	4,5	$2,4.10^{19}$	C
Noir III, chlorhydrate lavé	Noir bleu	2,0022	5,1	$1,2.10^{20}$	D
Noir IV, chlorhydrate	Noir vert	2,0016	2,5	10^{20}	D
Noir V, base	Noir violet	2,0036	9,9	$1,5.10^{19}$	
Noir V, chlorhydrate	Noir	2,0033	8,1	$3,5.10^{19}$	

A. Signal faible impossible à comparer à celui du Mn + II.
B. Produit contenant 17 % de chrome.
C. Teneur en chrome < 0,01 %.
D. Produit très difficile à laver.

Fig. 2. — Tableau des résultats.

pas résolus, nous n'avons pu en tirer aucune information concernant l'origine du paramagnétisme.

L'émeraldine et la nigraniline base résonnent faiblement, l'intensité est au moins mille fois inférieure; ces traces paramagnétiques sont sans doute dues à la présence de leurs chlorhydrates.

Pour le noir d'aniline, les résultats sont plus complexes, seuls les noirs II lavés et V, semblent être du noir d'aniline pur.

Les noirs I et II bruts sont sans doute des complexes de noir d'aniline-chrome III. Les noirs III et IV sont des mélanges de chlorhydrates d'émeraldine, de nigraniline et de noir d'aniline, ce qui explique leur signal étroit et intense.

Les noirs base II et V donnent un signal de g légèrement différent, d'une intensité identique et d'une largeur de raie voisine.

Les chlorhydrates des noirs II et V donnent un signal de g inférieur à celui de leurs bases respectives et d'une intensité au moins double; la largeur de raie est très inférieure dans le cas du noir II. Il semble donc que nous ayons une superposition de deux phénomènes distincts : d'une part, le signal de la base inhérent à la structure du noir d'aniline et, d'autre part, un signal dû à la formation d'un chlorhydrate paramagnétique analogue à ceux qui donnent l'émeraldine et la nigraniline.

En conclusion, nous avons montré que les chlorhydrates des produits d'oxydation de l'aniline étaient paramagnétiques et que le noir d'aniline base l'était également avec toutefois des différences sensibles. Nous avons également montré que dans les noirs d'aniline préparés sans précautions

particulières en milieu acide, le paramagnétisme pouvait en partie être dû à la présence comme impuretés de produits d'oxydation inférieurs de l'aniline.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) H. A. POHL et E. H. ENGELHARDT, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2085.

(2) O. P. PARINI, Z. S. KASAKOVA et A. A. BERLIN, *Vysoko mol. Sœdineniya*, 3, 1961, p. 1870-1873.

(3) A. G. GREEN et A. E. WOODHEAD, *J. Chem. Soc.*, 97, 1910, p. 2388; 101, 1912, p. 1117.

(4) A. G. GREEN et S. WOLFF, *Ber.*, 44, 1911, p. 2570.

(5) D. M. MOHILNER, R. N. ADAMS et W. J. ARGERSINGER Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3618.

(6) *Colour Index* F. M. Rowe D. Sc. F. I. C., 1re édit., 1924, p. 217.

(7) M. NECHTSCHEIN, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(*Institut Français du Pétrole*
et *Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Amplificateur mixte à transistors et thyratrons secs.* Note (*) de MM. **Gérard Collet** et **Romane Mezencev**, transmise par M. Charles Camichel.

Présentation d'un amplificateur symétrique de puissance à courant continu utilisant des transistors et des thyratrons dans un montage en pont.

Le schéma de base est celui d'un redresseur en pont dans lequel deux diodes sont remplacées par deux transistors T_1, T_2 et deux autres par deux thyratrons Th_1, Th_2 (*fig.* 1). Les signaux à amplifier V_1, V_2 sont appliqués symétriquement, aux bornes 1 et 2. Les thyratrons sont commandés à partir de ces dernières de façon que selon leur polarité, les couples T_1 Th_2, T_2 Th_1 conduisent à tour de rôle. Dans la diagonale AB, la charge est donc traversée par un courant dont le sens dépend de la polarité des signaux d'entrée et dont l'amplitude est réglée par l'état de conduction du transistor conducteur, lequel fonctionne en émetteur suiveur avec un gain voisin de l'unité.

Les problèmes posés par le dispositif sont relatifs à la commande des thyratrons.

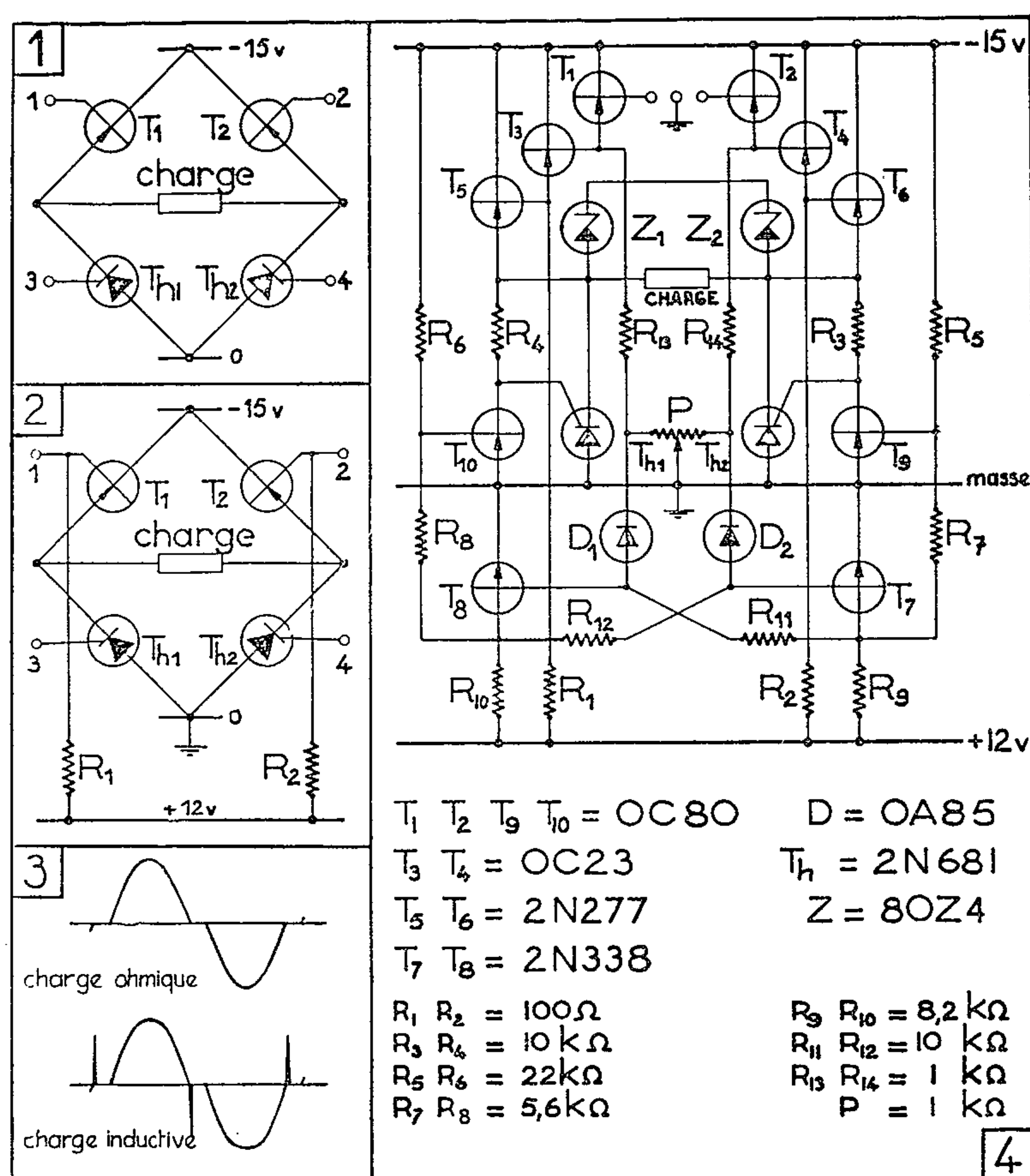
Amorçage des thyratrons. — Des échelons de tension positifs provoqués par une bascule recevant les signaux de commande, sont appliqués à tour de rôle sur les électrodes 3 et 4. Les thyratrons pouvant s'amorcer lorsque la tension anode-cathode atteint 0,8 V, la bascule est conçue pour fonctionner correctement avec des signaux V_1, V_2 inférieurs à cette valeur.

Extinction des thyratrons. — Supposons que le couple T_1 Th_2 fonctionne, la borne 1 étant négative. Lorsque cette dernière change de signe, la borne 2 devient à son tour négative. Au passage par zéro Th_1 n'est traversé que par les courants de fuite I_{CEO} de T_1 et T_2. Ceux-ci sont assez importants surtout dans le cas de transistors de puissance, pour entretenir la conduction de Th_2. A l'intsant d'après, T_2 devient conducteur et un court-circuit s'établit par T_2 Th_2. Pour l'éviter, il convient de diminuer les fuites des transistors jusqu'à leur valeur minimale I_{CBO}, en contre-polarisant leur base afin d'y injecter un courant au moins égal à la valeur maximale à chaud des courants de fuite I_{CEO} (1). Ce rôle est rempli par les résissances R_1, R_2 (*fig.* 2). Dans le cas de T_1, le courant de fuite de la jonction émettrice rend le point A légèrement positif et amène l'extinction de Th_2.

Le schéma complet de l'amplificateur se trouve sur la figure 4. Il est destiné à l'alimentation de l'enduit d'un moteur d'asservissement d'une résistance de 0,5 Ω. Les transistors T_1, T_2 sont remplacés par deux montages Darhington permettant un courant maximal de 15 A. La bascule, formée par deux transistors NPN du type 2 N 338 reçoit les signaux V_1, V_2 par deux diodes de protection et pilote deux transistors inverseurs OC 80.

Deux diodes Zener Z_1, Z_2 écrêtent les surtensions dues à la commutation; cette dernière est visible sur la figure 3 qui montre la tension produite aux bornes de la charge.

Par rapport à un schéma en pont à transistors, le montage remplace quatre transistors de puissance (2 × 2N 277, 2 × OC 23) par deux thyratrons seulement, tandis qu'un schéma série-parallèle ([2]) exigerait une alimen-



tation de puissance fournissant une tension double. Le montage se comporte fort bien comme amplificateur, avec une résistance d'entrée de 2 × 600 kΩ, des gains en tension et en courant de 0,395 et 96 000, un gain en puissance de 38 000 et un fonctionnement correct de 0 à 500 Hz. Son usage ne se limite pas là et nous nous proposons, dans une prochaine publication de montrer son utilisation comme onduleur autonome muni d'une protection à maximum d'intensité par diode tunnel.

(*) Séance du 5 juin 1963.

([1]) *Toute la Radio*, n° 262, 1962, p. 13-15.

([2]) *Toute la Radio*, n° 259, 1961, p. 333-335.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et de Servomécanismes, Faculté des Sciences de Nantes, E. N. S. M., 3, rue du Maréchal-Joffre, Nantes.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Temps de basculement d'un monocristal ferroélectrique de manganite d'yttrium* ($MnYO_3$) *sous l'action de créneaux de tension à front raide.* Note (*) de M. **Pierre Guinet**, présentée par M. Louis Néel.

Le temps de basculement d'un manganite d'yttrium est étudié en le soumettant à des créneaux à front de montée raide. Comme caractéristique originale, on a noté principalement le temps de basculement très court : de l'ordre de 50 à 100 ns pour des cristaux de 5 à 10 μ d'épaisseur. On n'a pas réussi à observer un basculement avec des cristaux plus épais.

Le manganite d'yttrium $MnYO_3$ mentionné ici fait partie d'une série de manganites de formule $MnTO_3$ (T = Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y) à structure hexagonale, récemment décrite ([1]).

Tous ces composés sont ferroélectriques à température ordinaire ([2]).

Les monocristaux dont nous disposons se présentent sous forme de paillettes noires de dimensions variables d'une préparation à l'autre.

L'axe ferroélectrique est perpendiculaire à la surface de la paillette.

Le champ coercitif à 50 Hz est variable, mais toujours très élevé par rapport à celui du titanate de baryum par exemple (de 30 à 100 kV/cm dans des préparations récentes).

On a choisi des cristaux de faible épaisseur pour éviter l'emploi de tensions trop élevées.

On a aussi essayé d'attaquer les cristaux pour en diminuer l'épaisseur. Les acides dilués courants n'ont aucune action sur les dimensions du cristal.

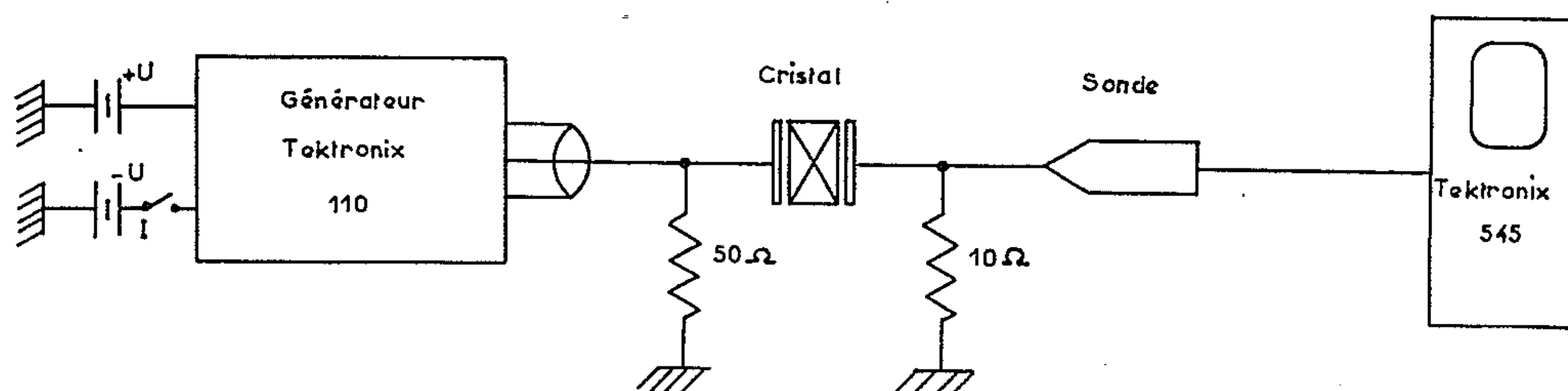


Fig. 1. — Appareillage utilisé pour le basculement des cristaux de $MnYO_3$.

Par contre, l'acide phosphorique bouillant (utilisé pour amincir les cristaux de titanate de baryum) ainsi que l'acide sulfurique concentré et chaud attaquent sélectivement le cristal dans la direction de l'axe ferroélectrique. On ne peut donc pas amincir le cristal par cette méthode.

Les électrodes ont été formées par un dépôt de laque d'argent sur chaque face du cristal.

Les expériences préliminaires menées jusqu'ici font apparaître des propriétés électroniques intéressantes en ce qui concerne le temps de

basculement du monocristal sous l'effet de créneaux de tension à front raide.

Le montage utilisé est schématisé en figure 1.

On a remarqué :

— que seuls les cristaux les plus minces (5 à 10 μ) basculent sous l'influence des créneaux;

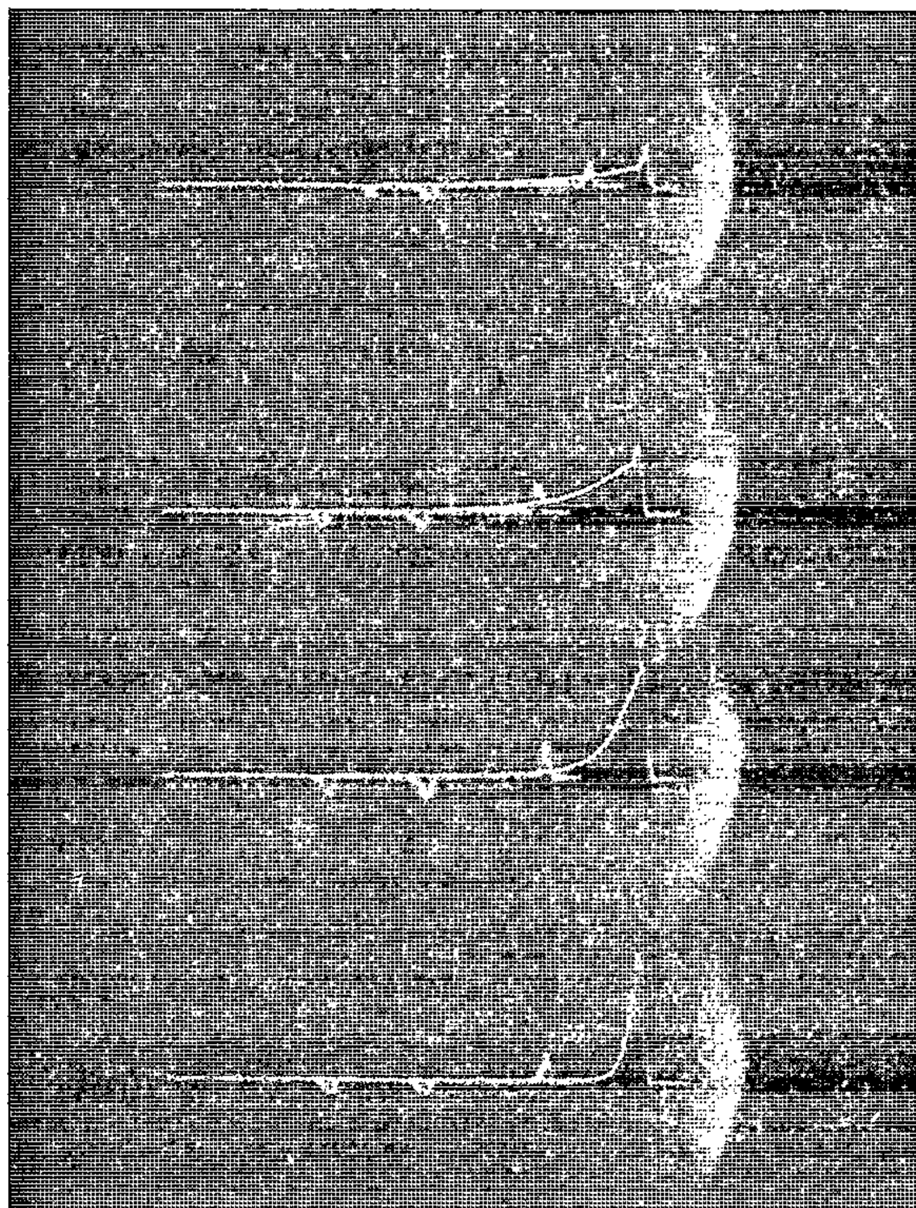


Fig. 2.

Photographie prise avec l'appareillage de la figure 1 (cristal de 5 μ d'épaisseur) :
— tensions appliquées : ± 100, ± 125, ± 150 et ± 200 V;
— échelle des temps : 0,1 μs par division;
— échelle des tensions : 0,5 V par division (dernier enregistrement : 1 V par division).

Chaque enregistrement se compose de deux signaux légèrement décalés horizontalement, correspondant :
— l'un au signal capacitif seul : pas de basculement (interrupteur I ouvert, *fig.* 1);
— l'autre au signal avec basculement.

— que pour obtenir le basculement, la tension des créneaux doit être plusieurs fois (cinq fois environ) supérieure à la tension nécessaire en régime sinusoïdal à 50 Hz;

— que le temps de basculement est inférieur d'un ordre de grandeur à celui observé avec la plupart des ferroélectriques : de l'ordre de 50 à 100 ns au lieu de 1 μs pour $BaTiO_3$ (3).

Les courbes reproduites en figure 2 (photographies d'oscillogrammes) représentent les résultats obtenus avec un cristal de 5 μ d'épaisseur. Une étude approfondie des propriétés électroniques des cristaux de manganite du type $MnTO_3$ (T = Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y) se poursuit au Service d'Électronique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.

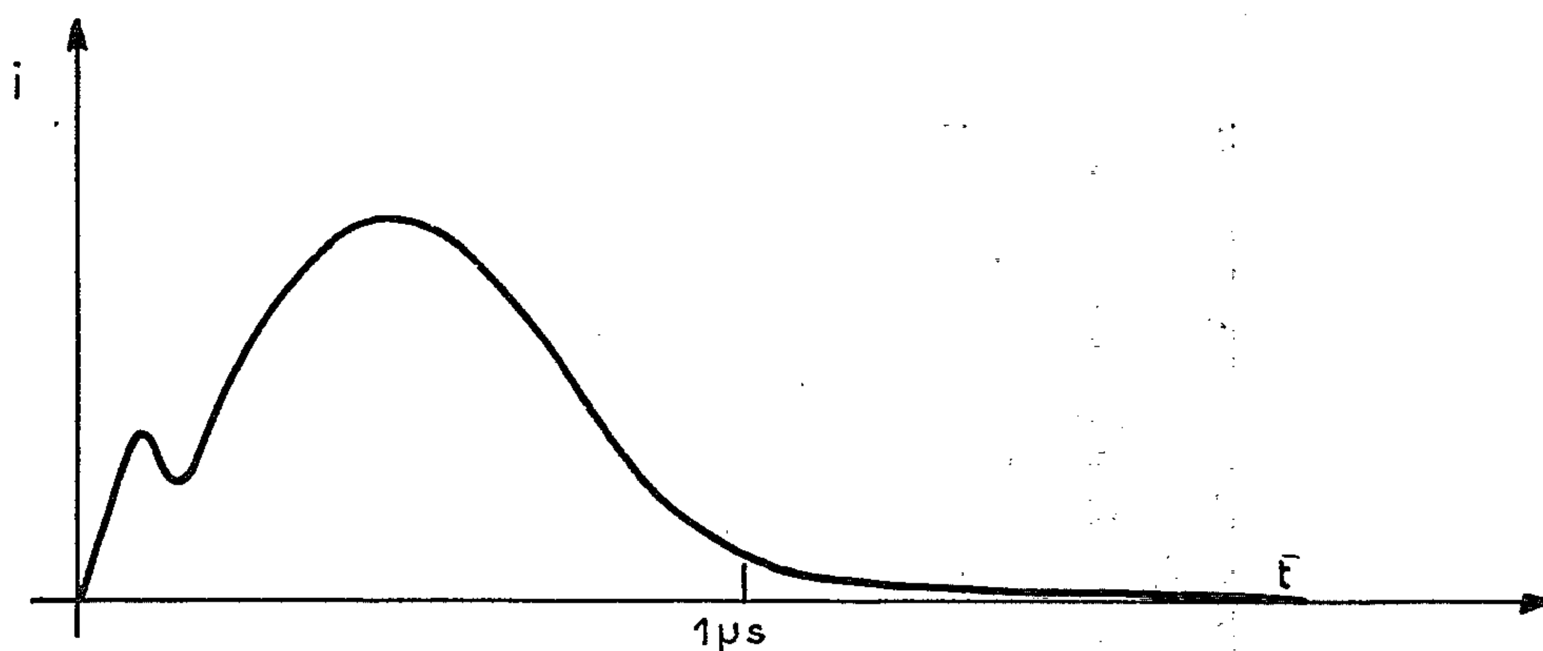


Fig. 3.

Pour mémoire : allure du basculement d'un monocristal de $BaTiO_3$.

Les cristaux ont été fournis par le Laboratoire de Diffraction neutronique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) Y. E. YAKEL, W. C. KOEHLER, E. F. BERTAUT et F. FORRAT, *Acta Cryst.*, 1963 (sous presse).

(2) E. F. BERTAUT et F. FORRAT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 258.

(3) W. J. MERZ, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 690.

ÉLECTRONIQUE. — *Calcul de la réponse transitoire à une onde carrée d'un amplificateur non linéaire à transistors.* Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Charles Camichel.

Une solution périodique d'une équation différentielle-fonctionnelle non linéaire est calculée sous forme d'une série en puissances entières d'un paramètre.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que la réponse transitoire d'un amplificateur non linéaire à transistors peut se calculer à partir d'une équation différentielle-fonctionnelle de la forme

$$(1)\qquad \begin{cases} \dot{u}(t)+\alpha\,u(t)+\beta\,u(t-f)=g'(t)+\alpha g(t), \\ f=\tau_0+\tau_1 u(t)+\tau_2 u^2(t)+\ldots, \end{cases}$$

où α, β et τ_i sont des constantes réelles et $g(t)$ est le signal d'entrée.

Soit L un opérateur défini par

$$(2)\qquad \mathrm{L}\,u(t)=\dot{u}(t)+\alpha\,u(t)+\beta\,u(t-\tau_0)$$

et s une racine de l'équation caractéristique

$$(3)\qquad s+\alpha+\beta\,e^{-s\tau_0}=0.$$

Parmi l'infinité des racines de (3), considérons celles qui ont le plus petit module. Il est connu ([2]) que

$$(4a)\qquad \min|s|=|c| \qquad \text{lorsque}\quad 0\leqq\beta\tau_0\,e^{-\alpha\tau_0}\leqq\frac{1}{e}$$

et

$$(4b)\qquad \min|s_{1,2}|=|a\pm ib| \qquad \text{lorsque}\quad \frac{1}{e}<\beta\tau_0\,e^{-\alpha\tau_0}<\frac{\pi}{2},$$

a, b et c étant des constantes réelles. Les valeurs de ces constantes ont été tabulées ([5]).

Nous avons montré [([3]), ([4])] que si $h(t)$ est l'échelon-unité et $g(t)$ est une onde carrée d'amplitude E et de la période 2 T suffisamment longue, la solution de (1) peut s'écrire pour $0\leqq t<\mathrm{T}$ sous la forme

$$(5)\qquad u(t)=\sum_{i=1}^{\infty}u_i(t)\,\mathrm{E}^i,$$

où les $u_i(t)$ sont définis par le système linéaire

$$(6)\qquad \begin{cases} \mathrm{L}\,u_1(t)=h'(t)+\alpha h(t), & u_1(0)=1; \\ \mathrm{L}\,u_2(t)=\beta\tau_1\,u_1(t)\,\dot{u}_1(t-\tau_0), & u_2(0)=0; \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \end{cases}$$

Une étude des solutions $u(t)$, régulières en t et τ_0, de $\mathrm{L}u(t)=0$ a montré que, du point de vue de ces solutions, l'opérateur L est équivalent à un

opérateur de Laplace $M(s)$ plus simple [(5), (6)]. En effet,

(7a) $$M(s) = s - c \quad \text{dans le cas (4a)},$$

et

(7b) $$M(s) = s - a + b^2 (s-a)^{-1} \quad \text{dans le cas (4b)}.$$

Dans une Note précédente (4) nous avons établi trois termes de (5) lorsque L est remplacé par (7a). Examinons maintenant (6) lorsque L est remplacé par (7 b). La solution de la première équation est alors

(8) $$u_1(t) = \alpha + (1-\alpha)\, e^{at} \cos bt.$$

Substituant (8) dans la deuxième équation, posant

$$\alpha_0 = \frac{1}{2}(1-\alpha),$$

$$\alpha_1 = 2\alpha_0\, e^{-a\tau_0}(a \cos b\tau_0 + b \sin b\tau_0),$$
$$\beta_1 = 2\alpha_0\, e^{-a\tau_0}(a \sin b\tau_0 - b \cos b\tau_0)$$

et appliquant la transformation de Laplace, on obtient

(9) $$\mathcal{L}\{u_2(t)\} = \frac{\beta\tau_1(s-a)}{(s-a)^2+b^2}\left[\frac{\alpha_0\alpha_1}{s-2a} + \frac{\alpha\alpha_1(s-a)+\alpha\beta_1 b}{(s-a)^2+b^2} + \alpha_0\frac{\alpha_1(s-2a)+2\beta_1 b}{(s-2a)^2+(2b)^2}\right].$$

Effectuant la transformation inverse, il vient

(10) $$\begin{aligned}\frac{1}{\beta\tau_1\alpha_0}u_2(t) = {} & \left[-\frac{\alpha_1 a}{a^2+b^2} + \frac{2\beta_1 b}{\Delta}(a^2+3b^2) - \frac{\alpha_1 a}{\Delta}(a^2+5b^2)\right] e^{at}\cos bt \\ & + \left[\frac{\alpha_1 b}{a^2+b^2} + \frac{b}{\Delta}(\alpha_1 a^2 - 3\alpha_1 b^2 - 4\beta_1 ab)\right] e^{at}\sin bt \\ & + \frac{\alpha t}{2\alpha_0} e^{at}(\alpha_1 \cos bt + \beta_1 \sin bt) + \frac{\alpha_1 a}{a^2+b^2} e^{2at} \\ & + \frac{1}{\Delta}\left[\alpha_1 a(a^2+5b^2) - 2\beta_1 b(a^2+3b^2)\right] e^{2at}\cos 2bt \\ & + \frac{1}{\Delta}\left[\beta_1 a(a^2+5b^2) + 2\alpha_1 b(a^2+3b^2)\right] e^{2at}\sin 2bt,\end{aligned}$$

où

$$\Delta = a^4 + 10a^2b^2 + 9b^4.$$

Sans difficulté de principe on peut calculer les autres coefficients de (5), mais leurs expressions explicites sont extrêmement lourdes et incommodes à manier.

Considérant $u_2(t)$ comme la première correction à apporter à une analyse linéaire de l'amplificateur à transistors, on constate que (10) est déjà suffisant pour décrire correctement la réponse transitoire observée expérimentalement (7). En effet, puisque

$$u(t) = u_1(t)\,\mathrm{E} + u_2(t)\,\mathrm{E}^2 + \ldots,$$

lorsque l'onde $g(t)$ commence par un demi-cycle positif, et

$$u(t) = -u_1(t)\,\mathrm{E} + u_2(t)\,\mathrm{E}^2 + \ldots,$$

lorsqu'elle commence par un demi-cycle négatif, les quatre premiers termes de (10) déterminent la dissymétrie de l'enveloppe de la réponse transitoire. Les deux derniers termes de (10) déterminent la variation de la fréquence, et en particulier la diminution de cette dernière lorsque t augmente.

(*) Séance du 24 juin 1964.

(1) I. GUMOWSKI, J. LAGASSE et Y. SEVELY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1995.
(2) F. SCHÜRER, *Berichte Königl. Sächs, Ges. der Wiss.*, Leipzig, 64, 1912, p. 167-236.
(3) I. GUMOWSKI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4322.
(4) I. GUMOWSKI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2736.
(5) I. GUMOWSKI et M. CLERGUE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1522.
(6) I. GUMOWSKI, *Thèse*, Université de Toulouse, 9 octobre 1961.
(7) I. GUMOWSKI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 822.

(*Laboratoire de Génie électrique, Université de Toulouse,*
2, rue Camichel, Toulouse
et *Département de Génie électrique, Université Laval,*
Québec, Canada.)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Étude expérimentale du spectre d'énergie d'un accélérateur « Sloan et Lawrence » pour ions lourds.* Note (*) de M. **Daniel Boussard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous nous sommes proposés d'étudier en détail la structure accélératrice type « Sloan et Lawrence », en vue d'essayer et de comparer divers dispositifs de focalisation. Cette structure comporte des tubes de glissement connectés alternativement aux bornes d'une ligne ou d'un circuit résonnant; elle est utilisée pour des accélérateurs d'ions lourds à relativement basse énergie. Nous avons réalisé un prototype à faible puissance d'une telle machine, de type classique, c'est-à-dire sans aucun dispositif de focalisation, et nous présentons ici les premiers résultats concernant le spectre d'énergie obtenu.

Description de l'appareillage. — *Source d'ions et injection.* — La source d'ions est du type « duoplasmatron » et fournit avec un rendement élevé des ions monochargés. Les expériences ont porté principalement sur des ions $^{14}N^+$ et $^{20}Ne^+$. Les ions sont extraits du plasma de la décharge par une électrode d'extraction E (*fig.* 1) portée à un potentiel réglable de 0 à — 20 kV. Celle-ci constitue la première électrode d'une lentille électrostatique à trois électrodes permettant d'obtenir pour les deux types d'ions un faisceau sensiblement parallèle, d'intensité 0,5 à 1 mA et de diamètre 2 cm environ. Après avoir traversé la dernière électrode de la lentille qui constitue l'injecteur I proprement dit, le faisceau est diaphragmé au diamètre de 10 mm et son intensité est alors de l'ordre de 0,2 à 0,5 mA.

Accélérateur. — La structure comporte 38 tubes de glissement cylindriques supportés par deux barres parallèles BB' (*fig.* 1). La section des tubes est constante (diamètre intérieur : 10 mm; diamètre extérieur : 20 mm), alors que leur longueur varie de 5,06 mm pour le premier tube à 26,62 mm pour le dernier. La longueur totale de la ligne est de 1054 mm. Le rapport g/l (l, longueur d'un tube; g, longueur de la coupure correspondante) est constant et vaut 0,5, sauf pour les dix premiers tubes où il vaut 1. On a calculé les longueurs des tubes en supposant que la tension maximale par coupure et l'angle de phase étaient constants. Ainsi pour les ions $^{20}Ne^+$, on a $V_m = 8\,000$ V, $\Phi_0 = 64°$, ce qui donne une énergie de sortie théorique de 240 keV pour une énergie d'injection de 14 keV. L'étude de la ligne par la méthode des perturbations a montré que la tension H. F. n'était pas constante tout au long de la structure. Elle croît depuis l'extrémité injection jusqu'à l'extrémité sortie dans un rapport de 1 à 1,4 pour la fréquence d'utilisation. L'énergie de sortie théorique est alors légèrement augmentée, et le calcul montre que cette correction est de l'ordre de + 3 keV.

Le circuit oscillant, constitué par la capacité existant entre les tubes de glissement et une bobine d'accord L connectée entre les barres, du côté injection, résonne à 20,5 MHz. Il est excité par un auto-

oscillateur du type push-pull pouvant fournir 700 W utiles en régime continu. Un dispositif de mesure utilisant des diodes haute tension permet de contrôler la tension sur les tubes de glissement, à l'extrémité injection.

A la sortie de l'accélérateur, les ions sont légèrement décélérés puisque l'enceinte est au potentiel de la masse, et sont recueillis par une cage de Faraday F permettant de mesurer le courant de sortie de la machine. Un champ magnétique transversal $\vec{B}$ piège les électrons secondaires.

Spectrographe d'énergie. — C'est un prisme électrostatique dont l'angle de déflexion est de 30° et l'indice du champ $n = 1$ (condensateur cylindrique) (*fig.* 1). Les deux fentes d'entrée et de sortie ont une largeur

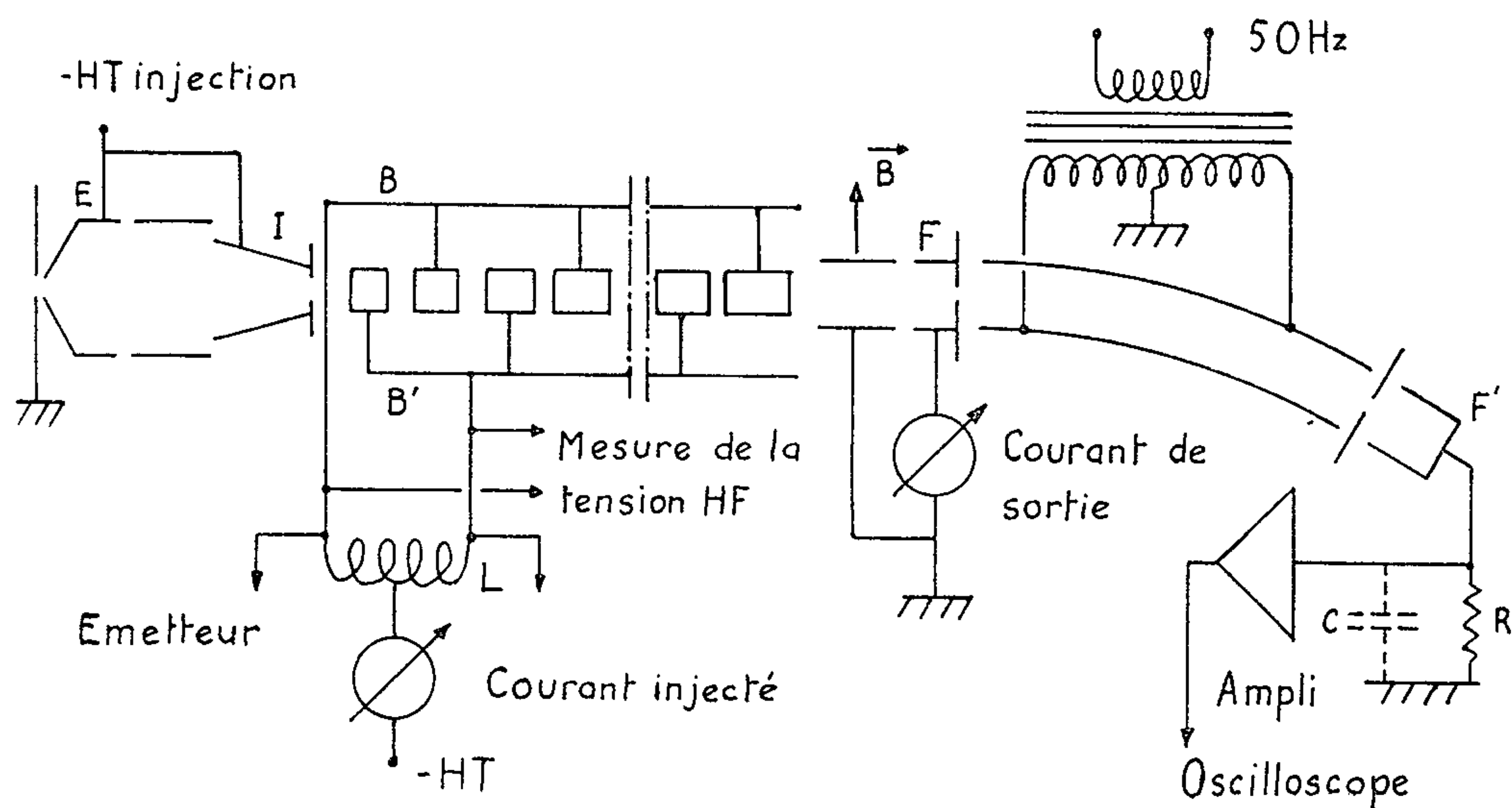


Fig. 1.

de 1 mm. L'alimentation du déflecteur par une tension alternative à 50 Hz permet d'obtenir un spectre correct, malgré les fluctuations parasites résultant du filtrage un peu insuffisant des tensions d'alimentation de l'injecteur et de l'émetteur. La cage de Faraday F' placée derrière la fente de sortie reçoit un signal qui, après une amplification à faible bruit, est appliquée sur l'oscilloscope, ce qui permet d'obtenir directement la forme du spectre d'énergie.

Ce signal comporte un fondamental à 50 Hz et des harmoniques de rang extrêmement élevé, de sorte qu'il risque de se trouver déformé par le circuit R-C formé par la résistance d'entrée de l'amplificateur et la capacité parasite de la cage de Faraday. On évite cette difficulté par l'artifice suivant : la vitesse de balayage du spectre est très lente au sommet de la sinusoïde à 50 Hz, et la transmission du signal en ces instants ne nécessite qu'une bande passante limitée. Si l'on ne débloque le wehnelt du tube cathodique qu'en ces instants, on observera une image non déformée. Pour obtenir

l'ensemble du spectre, il suffira ensuite de faire varier lentement l'amplitude de la sinusoïde. L'augmentation de bande passante apparente obtenue par cette méthode peut aller jusqu'à 10 fois avec notre appareillage.

L'étalonnage du spectrographe a été effectué au moyen d'un canon à électrons fournissant des électrons d'énergie conue (de 0 à 15 kV).

Résultats expérimentaux. — La photographie de la figure 2 représente un spectre caractéristique obtenu avec des ions $^{20}Ne^{+}$. Avec des ions azote, l'allure du spectre est sensiblement la même, seule l'échelle d'énergie diffère. On distingue, dans la région des énergies élevées, un pic isolé correspondant à l'énergie nominale de la machine, puis, du côté des basses énergies, un grand nombre de raies très étroites et bien séparées. Les positions relatives des différentes raies sont sensiblement indépendantes des

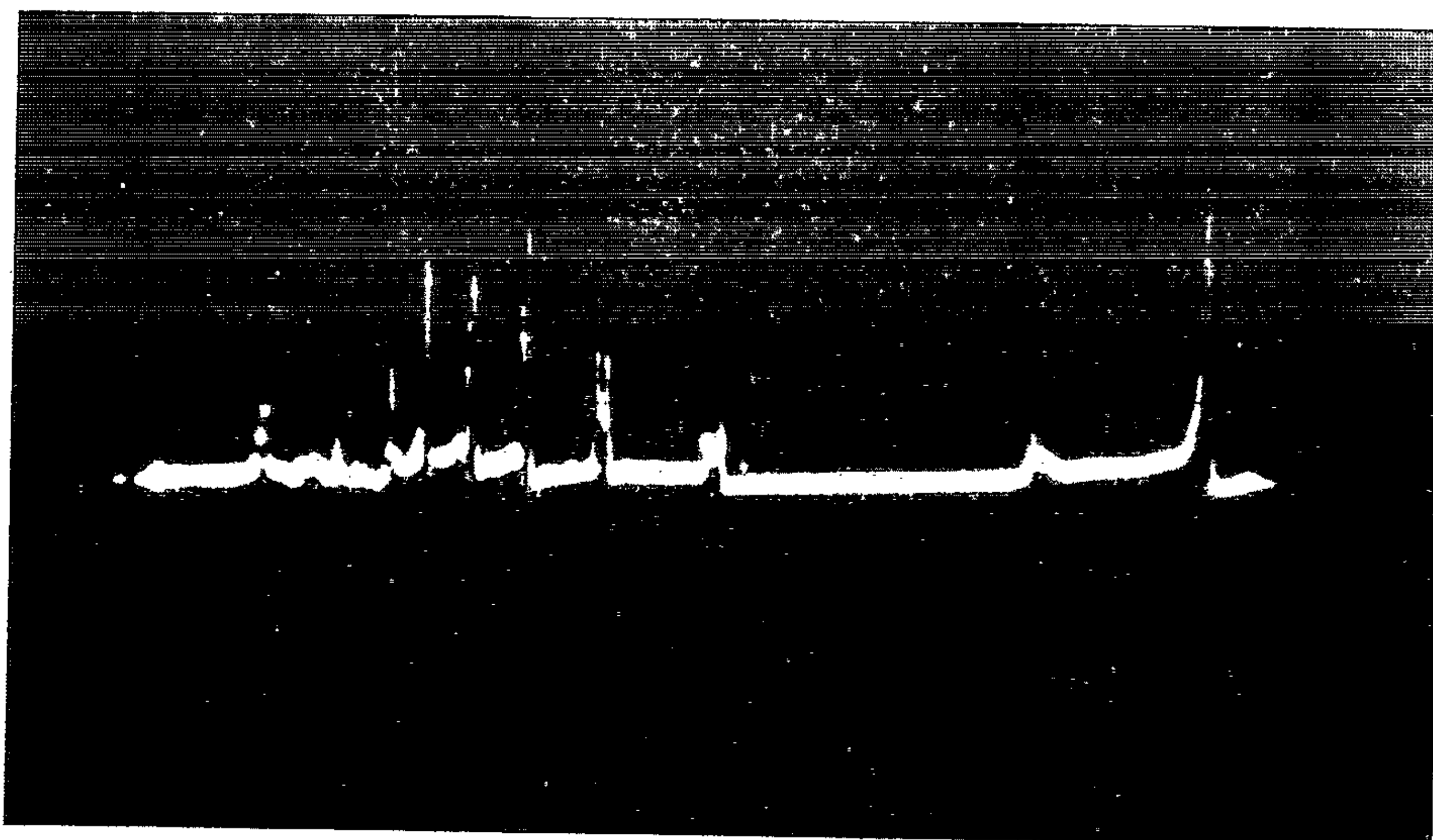


Fig. 2.

paramètres de la machine : injection, tension H. F., fréquence, type d'ion accéléré, alors que leurs amplitudes relatives en dépendent notablement. Il semble que ces divers pics correspondent donc à des processus d'accélération bien définis, et qui ne relèvent nullement de la théorie linéaire; nous pensons revenir par la suite sur leur théorie.

La raie de plus grande énergie correspond au mécanisme d'accélération linéaire, et nous intéresse plus particulièrement. Connaissant le spectre d'énergie et le courant moyen de sortie, on peut évaluer la fraction accélérée du faisceau et la comparer avec la valeur du courant injecté. L'accord entre ces résultats expérimentaux et la théorie que j'en ai donné précédemment ([1]) est satisfaisant : l'ordre de grandeur du rapport des courants d'entrée et de sortie est de quelques 1/10 000e. Mais il faut noter à ce sujet que, pour un courant injecté constant, le courant de sortie utile croît

considérablement si l'on utilise une énergie d'injection de valeur supérieure à la valeur théorique; on obtient un rendement 10 fois supérieur en passant de 14 à 18 keV.

Cet effet résulte vraisemblablement de couplages entre mouvement radial et mouvement longitudinal au début de l'accélérateur. L'énergie de sortie qui, à la précision d'étalonnage de notre spectrographe, correspond à la valeur théorique (valeur expérimentale 250 keV $\pm$ 10 %, valeur théorique : 240 keV), varie aussi légèrement avec la tension H. F. appliquée sur les tubes. Elle croît de 250 à 260 keV lorsque la tension H. F. mesurée passe de 6 500 à 7 500 V. Nous pensons que cette influence provient de ce que la tension H. F. varie le long de la structure. En effet, si l'on tient compte de cette variation dans les équations du mouvement longitudinal, on trouve un terme correctif pour l'énergie de la forme $k\,(d/dn)\Delta V_n$; ΔV_n étant l'écart de tension pour la coupure d'ordre n. Ce terme est donc proportionnel à la tension H. F. appliquée; il est, comme nous l'avons indiqué, de l'ordre de $+ 3$ kV, ce qui est un ordre de grandeur acceptable.

Conclusion. — L'étude expérimentale permet de mettre en lumière des phénomènes non linéaires, mais elle montre aussi que la théorie linéaire fournit de bonnes prévisions en ce qui concerne la raie principale.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) D. Boussard, *Thèse 3e cycle.*

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Calcul de la fonction de distribution électronique d'un plasma à partir de l'équation de Fokker-Planck.* Note de (*) MM. **Pierre Bertrand, Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

En s'appuyant sur des résultats établis dans une Note précédente [1], fondés sur un développement en harmoniques sphériques, on forme les équations de première approximation pour la fonction de distribution électronique d'un plasma soumis à un champ magnétique et à un champ électrique alternatif.

Considérons un plasma homogène soumis à un champ magnéto-statique $\vec{B}$ et à un champ électrique alternatif $\vec{E}\,e^{i\omega t}$. Dans l'hypothèse des collisions binaires, la fonction de distribution électronique $f_e(\vec{v}, t)$ peut être déterminée par résolution de l'équation

$$(1)\quad \frac{\partial f_e}{\partial t} - \frac{e}{m}\left[\vec{E}\,e^{i\omega t} + \vec{v}\wedge\vec{B}\right].\vec{\nabla}_v f_e = \Gamma_{ee}\,K_{ee}[f_e, f_e] + \Gamma_{ei}\,K_{ei}[f_e, f_i] + J_{ea}[f_e, f_a].$$

Les coefficients $\Gamma_{\alpha\beta}$ et les opérateurs $K_{\alpha\beta}$ de cette équation ont été définis dans une Note précédente [1]. Le terme de collision électrons-atomes J_{ea} est celui de l'équation de Boltzmann.

Nous allons nous ramener à la résolution d'une équation plus simple en supposant que f_e peut être raisonnablement approchée par les premiers termes de son développement en série de Fourier

$$f_e \simeq f_e^{(0)} + f_e^{(1)}\,e^{i\omega t}.$$

Ceci permet de remplacer (1) par le système des deux équations

$$(2)\quad -\frac{e}{m}\left(\vec{v}\wedge\vec{B}\right).\vec{\nabla}_v f_e^{(0)} = \Gamma_{ee}\,K_{ee}[f_e^{(0)}, f_e^{(0)}] + \Gamma_{ei}\,K_{ei}[f_e^{(0)}, f_i] + J_{ea}[f_e^{(0)}, f_a],$$

$$(3)\quad i\omega f_e^{(1)} - \frac{e}{m}\vec{E}.\vec{\nabla}_v f_e^{(0)} - \frac{e}{m}\left(\vec{v}\wedge\vec{B}\right).\vec{\nabla}_v f_e^{(1)}$$
$$= \Gamma_{ee}\,K_{ee}[f_e^{(1)}, f_e^{(0)}] + \Gamma_{ee}\,K_{ee}[f_e^{(0)}, f_e^{(1)}] + \Gamma_{ei}\,K_{ei}[f_e^{(1)}, f_i] + J_{ea}[f_e^{(1)}, f_a].$$

Supposant que les ions et les atomes sont immobiles,

$$f_i(\vec{v}) = n_i\,\delta(\vec{v}), \qquad f_a(\vec{v}) = n_a\,\delta(\vec{v}),$$

on sait que l'équation (2) admet pour solution

$$f_e^{(0)} = n_e\left(\frac{m_e}{2\pi k T_e}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_e v^2}{2 k T_e}\right).$$

Pour calculer $f_e^{(1)}$ à partir de l'équation linéaire (3), nous utiliserons un développement limité en harmoniques sphériques

$$f_e^{(1)} \simeq f_{00}\, Y_0^0 + \sum_{m=-1}^{1} f_{1m}\, Y_1^m$$
$$\simeq \alpha_0(v) + \vec{\alpha}_1(v) . \vec{v} .$$

En tenant compte, d'une part des remarques faites dans ([1]) concernant les opérateurs $K_{\alpha\beta}$ et, d'autre part, de résultats connus sur le développement en harmoniques sphériques des termes de collision ions-molécules ([2]), on voit que les quantités $\alpha_0(v)$ et $\vec{\alpha}_1(v)$ sont solutions de

(4) $$i\omega\alpha_0 = \Gamma_{ee} K_{ee}[\alpha_0, f_e^{(0)}] + \Gamma_{ee} K_{ee}[f_e^{(0)}, \alpha_0] + \Gamma_{ei} K_{ei}[\alpha_0, f_i] + J_{ea}[\alpha_0, f_a];$$

(5) $$i\omega\vec{\alpha}_1 . \vec{v} - \frac{e}{m}\vec{E}.\vec{\nabla}_v f_e^{(0)} - \frac{e}{m}(\vec{v}\wedge\vec{B}).\vec{\nabla}_v(\vec{\alpha}_1 . \vec{v})$$
$$= \Gamma_{ee} K_{ee}[\vec{\alpha}_1 . \vec{v}, f_e^{(0)}] + \Gamma_{ee} K_{ee}[f_e^{(0)}, \vec{\alpha}_1 . \vec{v}] + \Gamma_{ei} K_{ei}[\vec{\alpha}_1 . \vec{v}, f_i] + J_{ea}[\vec{\alpha}_1 . \vec{v}, f_a].$$

L'examen de l'équation (4) montre que nous devons prendre $\alpha_0(v) = 0$.

L'équation (5) est une équation intégro-différentielle linéaire déterminant le vecteur $\vec{\alpha}_1(v)$. Tous calculs faits, cette équation s'écrit

(6) $$A(x)\frac{d^2\vec{\alpha}_1}{dx^2} + B(x)\frac{d\vec{\alpha}_1}{dx} + C(x)\vec{\alpha}_1$$
$$= -\frac{e}{m}\beta_e^5 \frac{1}{\pi}\Phi'(x)\, n_e \vec{E} + \frac{e}{m}\vec{B}\wedge\vec{\alpha}_1$$
$$+ 4 n_e \beta_e^4 \Phi'(x)\Gamma_{ee}\left[\frac{2}{5}\frac{1}{x^3}\vec{L}_6 - \frac{1}{3}\frac{\vec{L}_4}{x^3} + \left(\frac{2}{5}x^2 - \frac{1}{3}\right)\vec{M}_1\right].$$

Dans cette équation, x désigne la variable $\beta_e v$, avec $\beta_e = \sqrt{m_e/2kT_e}$. Les coefficients A, B, C sont définis par

$$A(x) = -n_e\beta_e^3\Gamma_{ee}\frac{1}{2x^2}\left(\frac{\Phi(x)}{x} - \Phi'(x)\right),$$
$$B(x) = -n_e\beta_e^3\Gamma_{ee}\frac{1}{x^2}\left[\left(1 + \frac{1}{2x^2}\right)\Phi(x) - \frac{\Phi'(x)}{2x}\right],$$
$$C(x) = i\omega + \frac{\Gamma_{ei} n_i \beta_e^3}{x^3} - 2n_e\beta_e^3\Gamma_{ee}\Phi'(x) - 2n_e\Phi'(x)\beta_e^3\Gamma_{ee} - \nu_{ea}.$$

où $\Phi(x)$ est la fonction d'erreur

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^x e^{-t^2}\,dt.$$

En outre, nous avons posé

$$L_n(x) \equiv \frac{1}{\beta_e}\int_0^x t^n \vec{\alpha}_1(t)\,dt,$$
$$M_n(x) \equiv \frac{1}{\beta_e}\int_x^\infty t^n \vec{\alpha}_1(t)\,dt.$$

Cette équation vectorielle (6), établie de manière intrinsèque et indépendamment de l'orientation particulière des champs extérieurs, se réduit aux équations de R. Hwa [3] lorsque le champ électrique est perpendiculaire au champ magnétique et à l'équation de Spitzer et ses collaborateurs [4] quand le champ magnétique et ω sont nuls l'un et l'autre.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4628.

(2) J. NAZE, *Publ. Ministère de l'Air*, n° 387.

(3) R. HWA, *Phys. Rev.*, 110, n° 2, 1958, p. 307.

(4) L. SPITZER, *Phys. Rev.*, 80, n° 2, 1950, p. 230; 89, n° 5, 1953, p. 977.

Institut H. Poincaré, 11, *rue Pierre Curie, Paris* (5).

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Préparation et contrôle de structures à largeur de bande interdite variable.* Note (*) de MM. **Francis Bailly, Gérard Cohen-Solal** et **Yves Marfaing**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a décrit récemment [1] une méthode de diffusion intercristalline permettant de réaliser, à partir de CdTe et HgTe, des solutions solides de composition uniformément variable dans un même échantillon. Notre étude porte sur l'influence des différents paramètres régissant le phénomène et sur le contrôle des structures ainsi obtenues.

Étude de l'interdiffusion. — L'aspect des structures avant et après diffusion est schématisé sur la figure 1 où C_1 et C_2 désignent les teneurs relatives en cadmium et mercure, respectivement, dans $Cd_\alpha Hg_{1-\alpha} Te$.

Les hypothèses de base de l'analyse sont :

— Formation effective de solution solide ($C_1 + C_2 = C_0$).

— Influence négligeable, sur le volume, de la différence des paramètres de réseau ($a = 6{,}46$ Å $\neq 6{,}48$ Å).

— Existence de deux flux de diffusion seulement.

Le phénomène de diffusion simultanée peut alors se décrire à l'aide d'un seul coefficient d'interdiffusion D.

La deuxième équation de Fick s'écrit pour la direction x :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right)=\frac{\partial C}{\partial t}. \qquad (1)$$

A température constante, si C n'est fonction que de $y = x/\sqrt{t}$, et, si D ne dépend que de C, l'équation (1) se met sous la forme

$$\frac{d}{dy}\left(D\frac{dC}{dy}\right)=-\frac{y}{2}\frac{dC}{dy}, \qquad (2)$$

d'où l'on tire

$$D(C)=-\frac{1}{2}\frac{dy}{dC}\int_{C_0}^{C} y\,dC. \qquad (3)$$

Les courbes concentration-distance sont obtenues par analyse à la microsonde Castaing [1]. A température donnée, C est fonction de la seule variable y, en prenant l'origine des y au plan de l'interface de Matano [2], défini par la loi de la conservation de la matière :

La famille des courbes $C(y, T)$ met en évidence l'invariance de la composition à l'interface de Matano, où la solution solide a pour formule $Cd_{0,28}Hg_{0,72}Te$ (*fig.* 2). D s'obtient par intégration graphique à partir de l'équation (3). D n'est fonction que de C et, dans un large intervalle de composition ($0{,}1 \leq \alpha \leq 0{,}9$), la loi D (C) reste exponentielle.

L'étude du coefficient de diffusion en fonction de la température permet de déterminer les énergies d'activation de l'interdiffusion E_A.

Dans le domaine de température étudié (350 à 580°C), il apparaît trois régions, caractérisées chacune par une énergie E_A (*fig.* 3). Ce fait peut être interprété par une création, puis un « dégel » de défauts de structure, se produisant dans les matériaux de départ, aux températures T_1 et T_2.

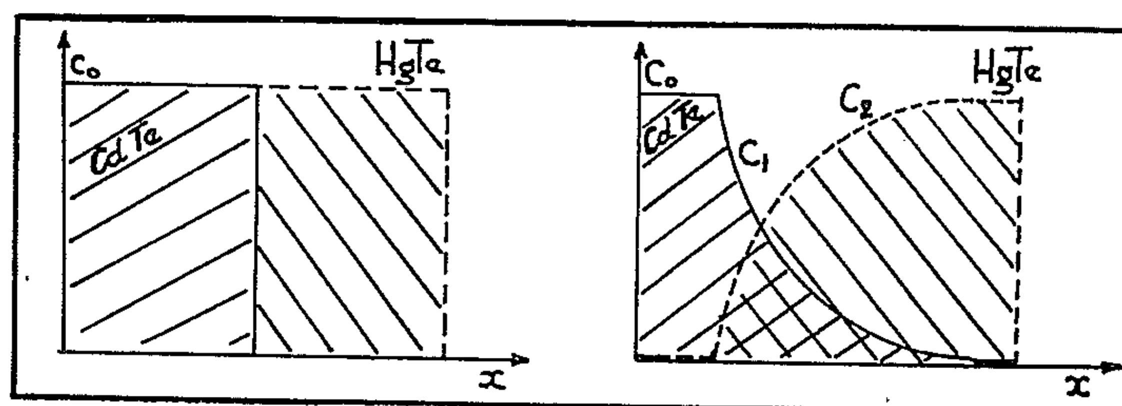


Fig. 1.

A la température T_1 correspondrait une création de lacunes de mercure dans HgTe, et à T_2, un « dégel » de lacunes préexistantes de cadmium dans CdTe; les valeurs calculées pour les énergies de ces processus sont en bon

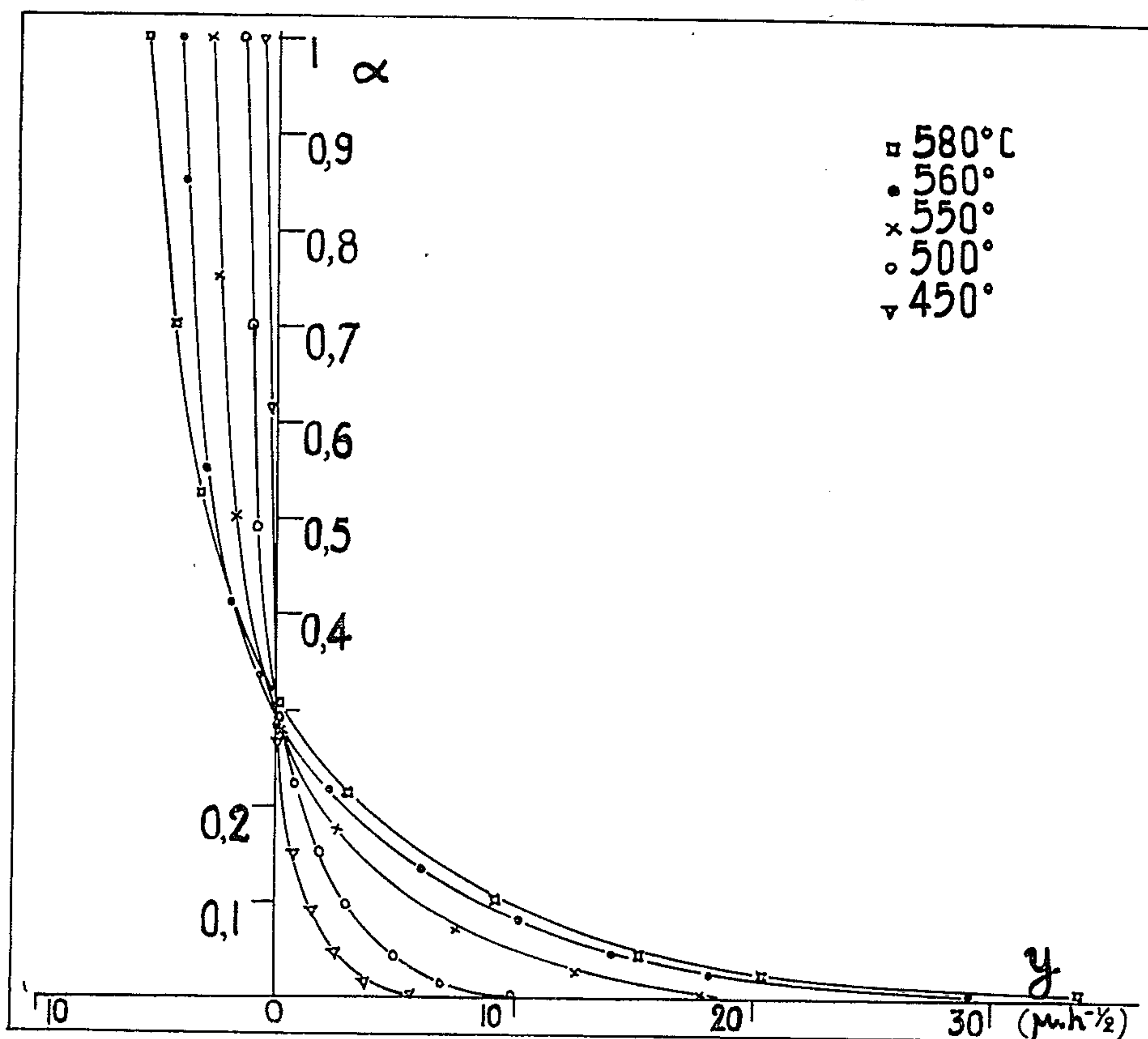


Fig. 2.

accord avec les résultats expérimentaux. La variation des profondeurs de diffusion avec la température présente les mêmes caractéristiques.

Contrôle des structures. — Le contrôle consiste en des mesures de transmission optique. L'étude de la transmission d'un échantillon, dont on

retire successivement des couches d'épaisseur connue, du côté le plus riche en mercure, fait apparaître une série de fronts caractéristiques des solutions solides de concentration la plus élevée en HgTe (*fig.* 4). De ce réseau, on

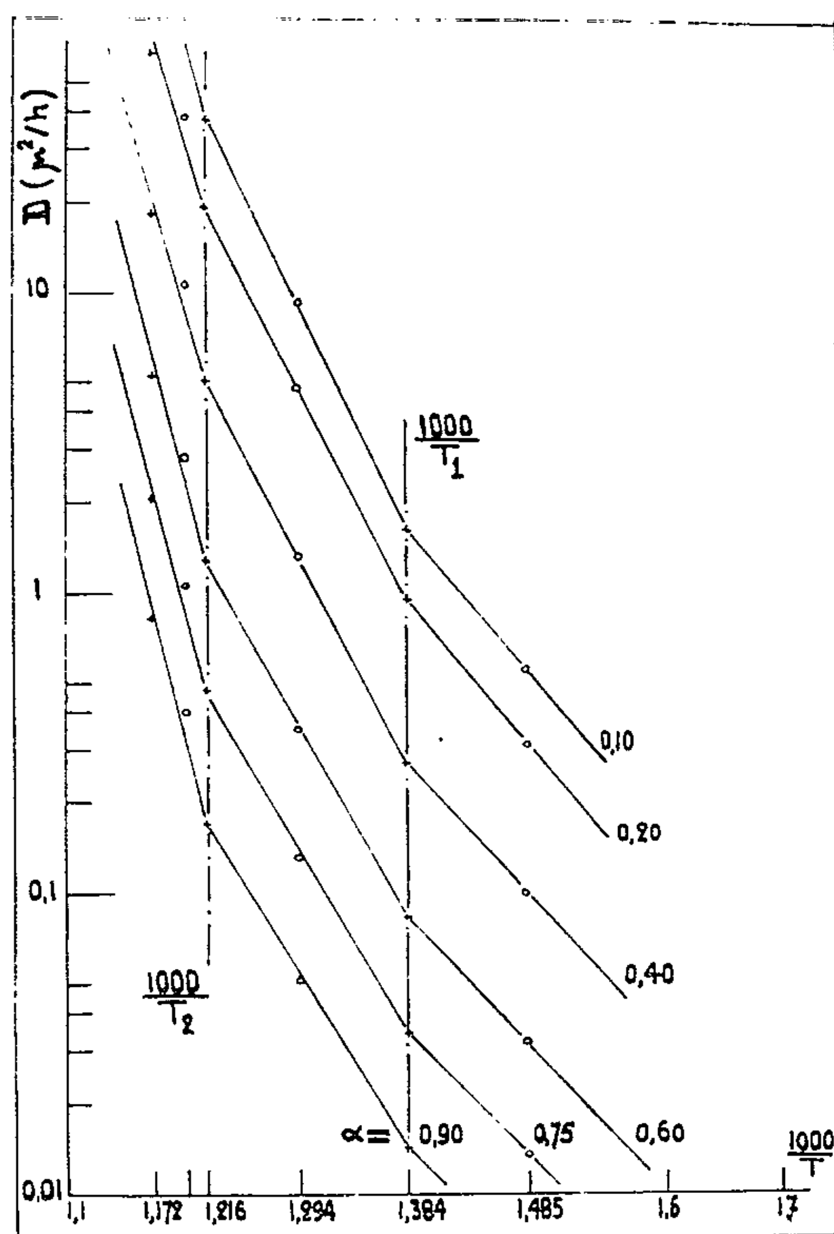


Fig. 3.

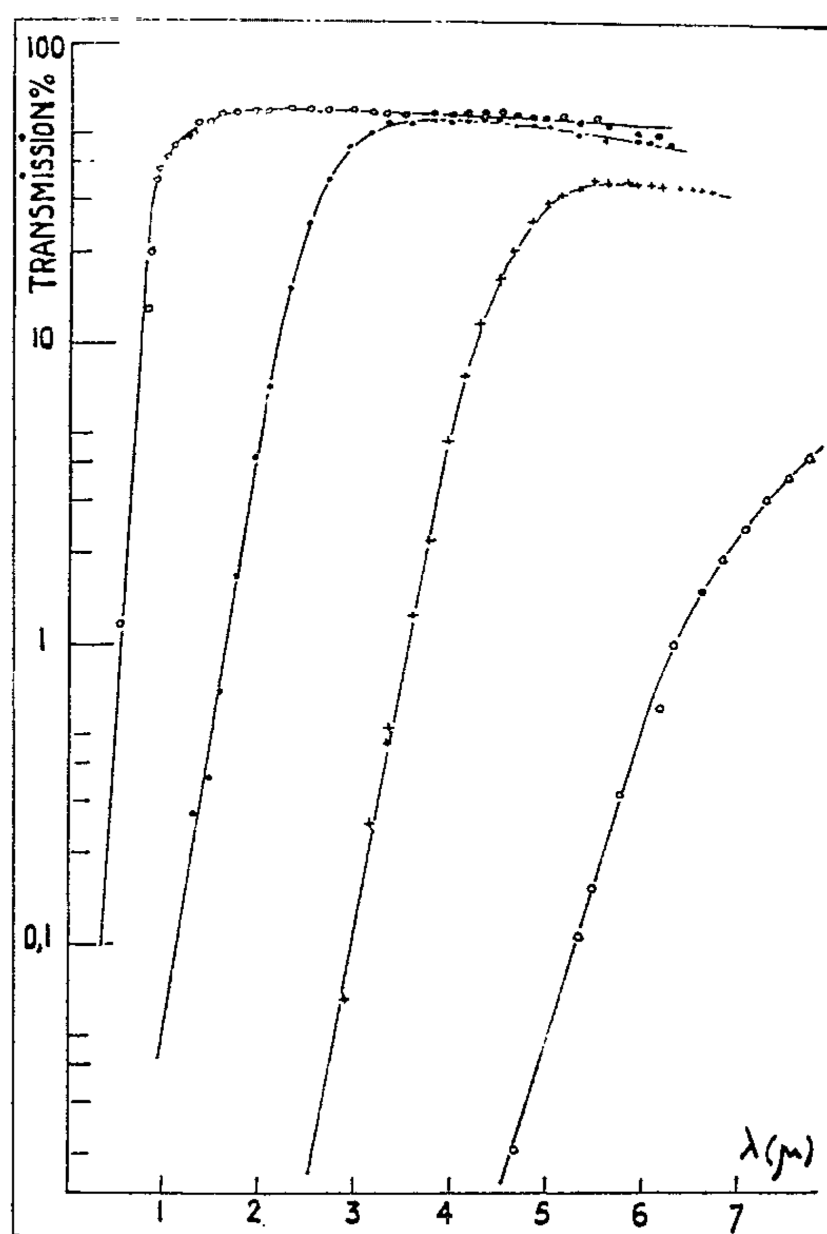


Fig. 4.

déduit la variation de la largeur de bande interdite ΔE en fonction de la concentration (*fig.* 5). Cette courbe est proche de celle obtenue par Lawson et coll. (3) avec des solutions solides homogènes.

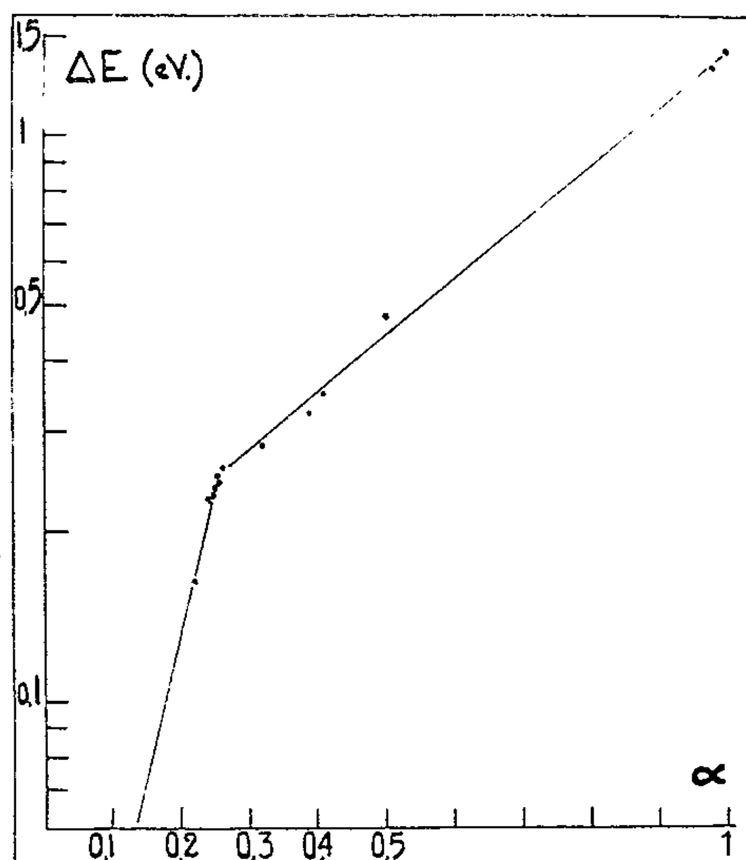


Fig. 5.

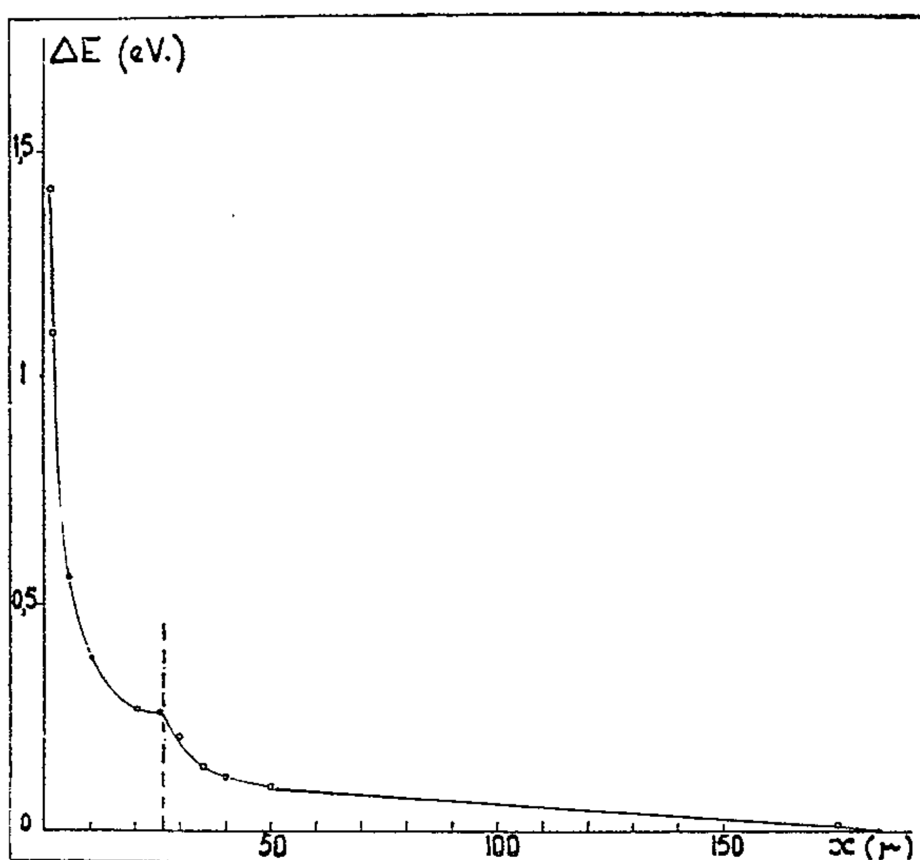


Fig. 6.

A partir des courbes ΔE (C) et C (y), on détermine les lois de variation ΔE (x) à t donné. La figure 6 en donne un exemple.

Conclusion. — Nous avons étudié le mécanisme de diffusion intercristalline entre CdTe et HgTe. Nous prévoyons de poursuivre ce travail dans le cas où les matériaux de départ sont des solutions solides homogènes de composition donnée. Il serait alors possible de modifier l'allure de la variation ΔE (y). Ces structures ont manifesté des effets photoélectriques qui feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) H. Rodot et J. Henoc, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1954.

(2) Jost, *Diffusions in solids, liquids, gases*, Acad. Press, New-York, 1960.

(3) W. D. Lawson, S. Nielsen, E. H. Putley et A. S. Young, *J. Phys. Chem. Sol.*, 9, 1959, p. 325.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Pouvoir réflecteur et émission photoélectrique du sulfure de zinc hexagonal monocristallin.* Note (*) de Mme **Sonja Robin-Kandaré**, MM. **Jean Robin** et **François de Chelle**, présentée par M. Jean Lecomte.

On mesure le pouvoir réflecteur de ZnS et l'on essaie d'interpréter les discontinuités observées, à l'aide du schéma des bandes d'énergie. L'émission photoélectrique est observée à partir de 9 eV et le rendement quantique croît vers les grandes énergie.

L'étude théorique de la structure des bandes dans les cristaux du type würtzite a été faite par Birman ([1]), mais il existe très peu de données expérimentales sur les propriétés optiques du sulfure de zinc, représentant typique de ce groupe de cristaux.

Les seules mesures du pouvoir réflecteur des monocristaux de ZnS ont été faites récemment par Cardona ([2]), qui donne les résultats, en valeurs relatives, pour le domaine spectral entre 4 et 9,8 eV.

Le pouvoir réflecteur des couches minces de sulfure de zinc a été étudié par Cox et coll. ([3]), mais ceux-ci trouvent des discontinuités peu prononcées. Il est d'ailleurs bien connu que les discontinuités du pouvoir réflecteur sont moins prononcées, si l'on fait les mesures sur des couches minces que si on les fait sur des monocristaux ([4]).

Nous utilisons, pour nos mesures, des monocristaux de ZnS, taillés parallèlement à l'axe optique. Les cristaux sont polis optiquement, et l'état de surface est vérifié par diffraction électronique ([5]).

L'examen en lumière polarisée révèle cependant certaines dislocations.

Les mesures du pouvoir réflecteur sont effectuées à l'aide d'un monochromateur à vide à réseau, sous une incidence de 7° 30′ avec, comme source, une lampe à hydrogène sans fenêtre. L'intervalle moyen de longueur d'onde pour la mesure du pouvoir réflecteur est de l'ordre de 50 Å dans le domaine du spectre continu, entre 1600 et 3 000 Å; il devient de l'ordre de 10 à 20 Å dans le domaine des raies de l'hydrogène. Toutes les mesures sont effectuées à température ordinaire.

La figure 1 représente le pouvoir réflecteur de ZnS. On observe quatre maximums principaux à 5,7, 7,1, 9,5 et 13,3 eV. Les maximums à 7,1 et 9,5 eV présentent une structure : ils semblent dédoublés, avec des maximums de plus faible intensité, situés vers 7,5 eV et à 9,8 eV, la séparation étant à peu près la même dans les deux cas.

Les positions des maximums de pouvoir réflecteur obtenues sont en bon accord avec les résultats de Cardona ([2]), dans le domaine où il y a recouvrement. Les maximums de pouvoir réflecteur, observés pour les couches minces ([3]), sont déplacés vers les grandes énergies par rapport aux nôtres,

et s'accordent plutôt avec les résultats obtenus par Walker ([6]) sur des cristaux cubiques de ZnS.

La liaison chimique dans ZnS est intermédiaire entre une liaison ionique et une liaison purement covalente, le caractère ionique ayant un poids d'environ 70 % ([1]).

Dans ces conditions, on peut supposer que la liaison se fait par le transfert des électrons $4s^2$ du zinc dans l'état $3p$ du soufre, complétant ainsi ce niveau

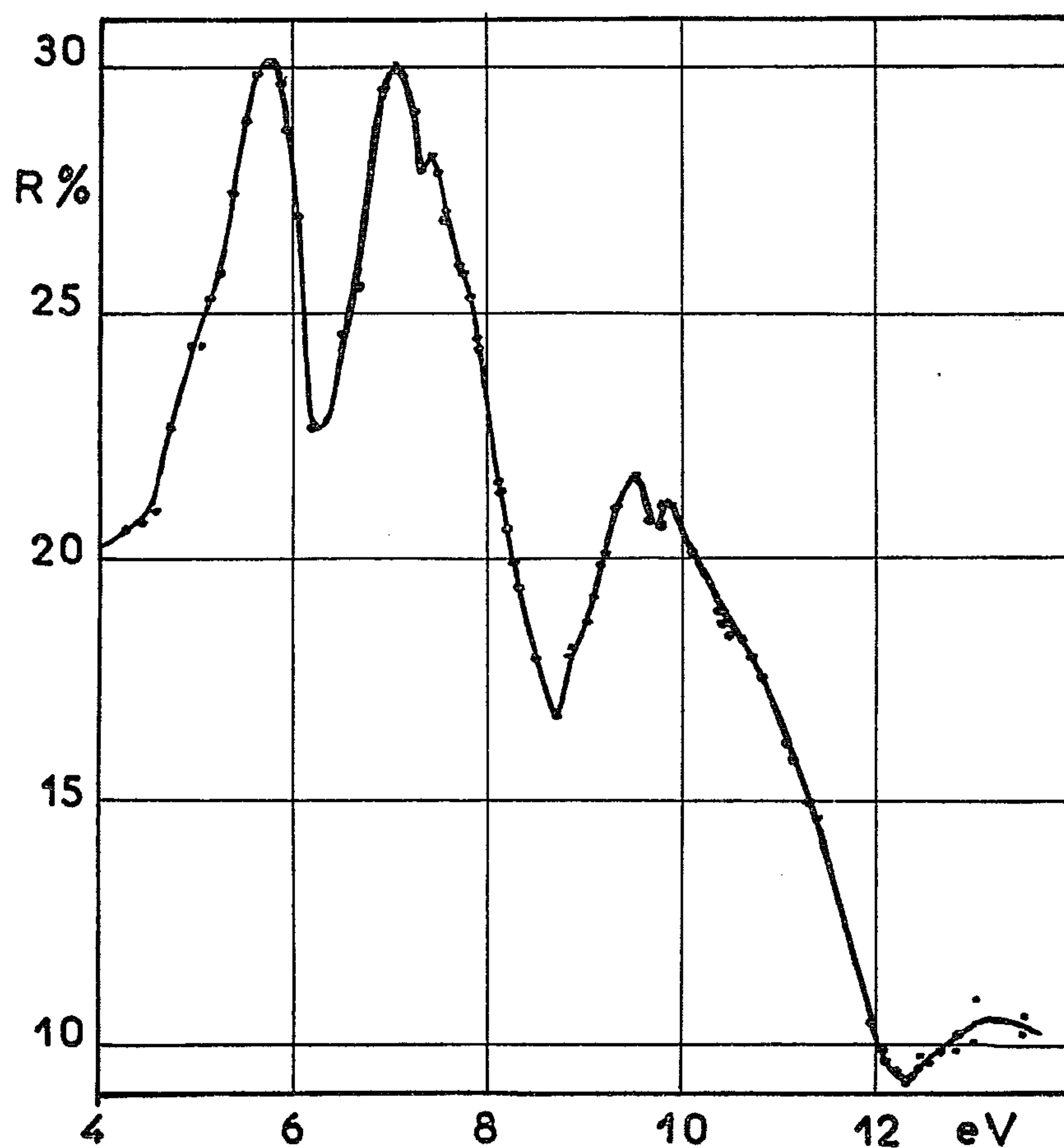


Fig. 1.

jusqu'à $3p^6$. La bande de valence est alors constituée par les bandes $3p$ du soufre provenant des états atomiques $3p^6$ et par la bande provenant des niveaux atomiques $3s$ du soufre. La bande de conduction provient des niveaux atomiques $4s$ du zinc.

L'étude expérimentale, en lumière polarisée, du bord d'absorption du sulfure de zinc ([7]), montre qu'il existe un déplacement de ce bord d'absorption vers les courtes longueurs d'onde, quand on passe de la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe c à la lumière polarisée parallèlement à l'axe c. On peut en déduire que la bande supérieure, constituant la bande

de valence, est dédoublée (bandes p_x et p_y résultant de l'interaction spin-orbite).

Le rapport c/a, dans le ZnS, est inférieur au rapport théorique, obtenu en supposant la structure hexagonale compacte; la liaison est donc plus forte suivant l'axe c que suivant les directions perpendiculaires. Il s'ensuit que la bande de valence p_z se trouve au-dessous des bandes p_x et p_y.

La bande de valence provenant des niveaux atomiques $3s$ du soufre est située encore plus bas que la bande p_z.

Nous avons schématisé les bandes d'énergie sur la figure 2. Nous y représentons aussi le niveau atomique $M_{II,III}$ du soufre, dont l'énergie est égale

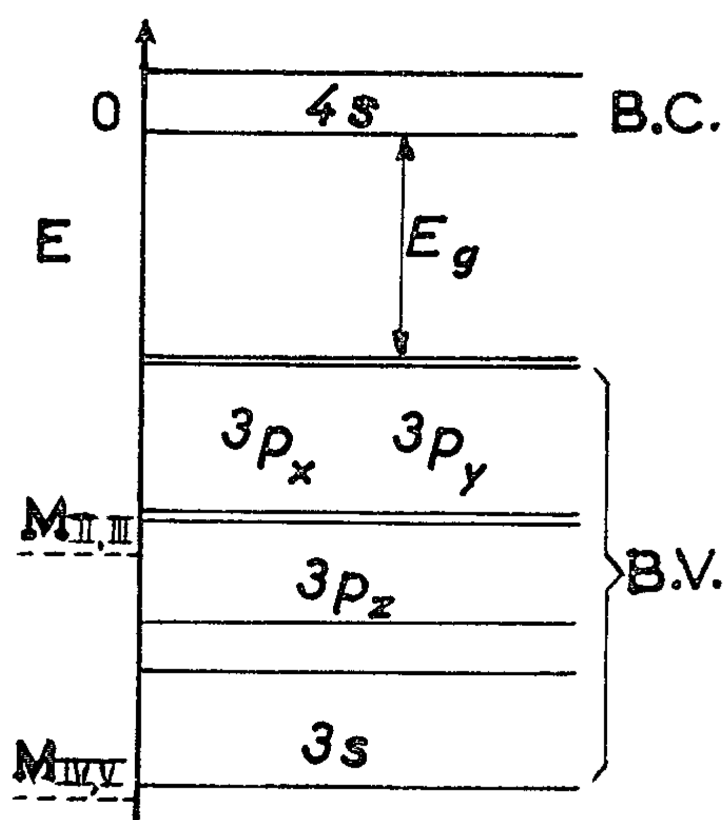


Fig. 2.

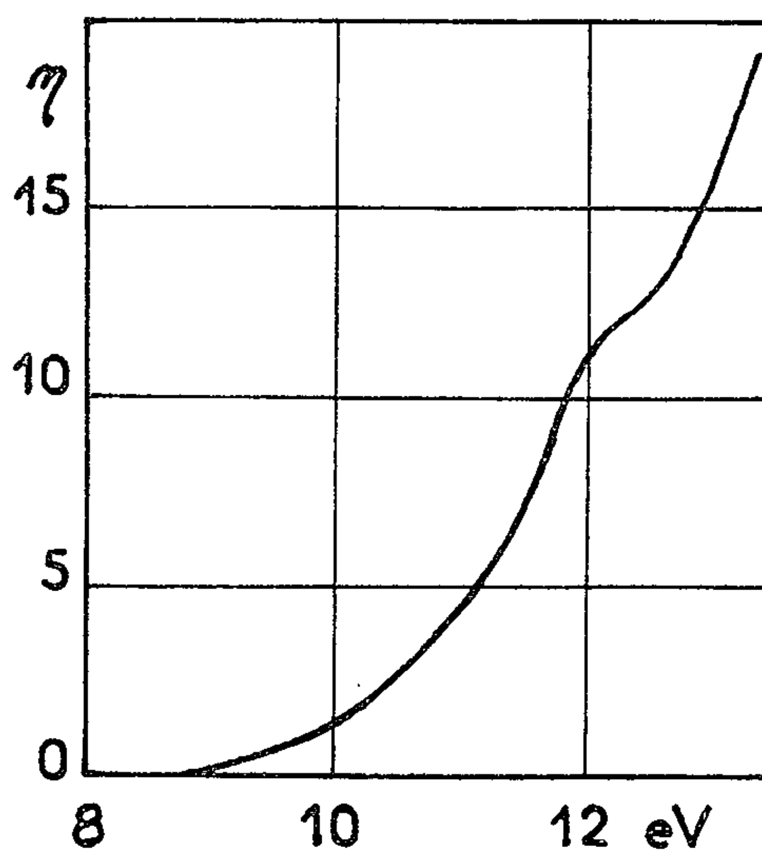


Fig. 3.

à 6,7 eV ([8]) et le niveau atomique $M_{IV,V}$ du zinc, dont l'énergie est égale à 10,6 eV ([8]).

Nous pouvons relier les discontinuités de pouvoir réflecteur aux transitions optiques entre les différentes bandes de valence et la bande de conduction : la discontinuité à 5,7 eV peut être attribuée aux transitions $3p_x$, $3p_y \rightarrow 4s$. Le double bord de la bande de valence supérieure ne peut pas être mis en évidence car, d'après les données de Beun ([7]), cette différence fait seulement 0,035 eV.

La deuxième discontinuité de pouvoir réflecteur, à 7,1 eV, est liée probablement aux transitions $3p_z \rightarrow 4s$. Le maximum de pouvoir réflecteur, à 9,5 eV, provient vraisemblablement des transitions $3s \rightarrow 4s$ [des transitions interdites dans l'atome par les règles de sélection étant souvent observées à l'état solide ([9])]. Quant au quatrième maximum, situé vers 13,3 eV, il peut être relié à la transition interne entre le niveau $M_{IV,V}$ du zinc et la bande de conduction.

Le dédoublement du maximum de pouvoir réflecteur à 7,1 eV peut être attribué, d'après Cardona ([2]), à un dédoublement de la bande de conduction. Il est possible que le dédoublement du maximum à 9,5 eV ait une origine semblable.

Nous avons étudié également l'émission photoélectrique des échantillons monocristallins de ZnS. Le cristal, relié à un potentiel de — 30 V, est exposé à la lumière provenant du monochromateur. On mesure, à l'aide d'un picoampèremètre, l'intensité du courant électronique en fonction de la longueur d'onde. La figure 3 représente le rendement quantique η en unités relatives. L'émission photoélectrique commence seulement à des énergies voisines de 9 eV, et croît rapidement avec cependant une particularité vers 12,3 eV. La position de l'épaulement observé à 12,3 eV coïncide avec la position du minimum de pouvoir réflecteur, délimitant le domaine des transitions optiques vers les courtes longueurs d'onde.

Il serait intéressant de savoir s'il existe des pertes caractéristiques des électrons dans ZnS, en particulier entre 10 et 12 eV, domaine dans lequel le pouvoir réflecteur décroît fortement et où l'on observe une croissance rapide de l'émission photoélectrique.

(*) Séance du 24 juin 1963.

([1]) J. L. Birman, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 810 et 818.
([2]) M. Cardona, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 1068.
([3]) J. T. Cox, J. E. Waylonis et W. R. Hunter, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 807.
([4]) S. Robin-Kandare, *Thèse*, Paris, 1959, p. 21.
([5]) Mme Gandais, Institut d'Optique, Paris, a effectué les examens en diffraction électronique.
([6]) W. C. Walker et J. Ostantowski, *J. Opt. Soc. Amer.*, 53, 1963, p. 399.
([7]) J. A. Beun et G. J. Goldsmith, *Helv. Phys. Acta*, 33, 1960, p. 508.
([8]) A. E. Sandström, *Handbuch der Physik*, 30, 1957, p. 226.
([9]) M. P. Givens, C. J. Koester et W. L. Goffe, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1112.

(*Laboratoire de Physique,*
Faculté des Sciences, Dakar, République du Sénégal.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur une méthode de détermination du moment d'une particule de haute énergie dans les émulsions ionographiques.* Note (*) de Mlle **Claudette Patou**, MM. **Jacques Bermond** et **Maurice Scherer**, présentée par M. Francis Perrin.

La méthode proposée permet l'utilisation d'un nombre quelconque ($\geqq 3$) de longueurs de cellules pour éliminer la diffusion parasite.

1. *Principe de la méthode utilisée.* — Il est statistiquement difficile de déterminer le $p\beta$ d'une particule isolée de haute énergie, avec une précision suffisante, lorsque cette particule ne parcourt que quelques centimètres dans l'émulsion [(1), (2)]. Les méthodes précédemment utilisées, qui avaient été suggérées par I. Ya. Chasnikov (3) et K. A. Iursunov (4) n'utilisent respectivement que trois et deux longueurs de cellules. Nous avons examiné une autre méthode, d'une richesse statistique plus grande, permettant d'utiliser simultanément plusieurs longueurs de cellules.

Toute différence seconde des flèches mesurées D_i (5) est la somme des différences secondes dues à la diffusion coulombienne D_{ic} et à l'ensemble des bruits D_{ib}. Si nous nous plaçons dans des conditions telles que les bruits de température et de platine soient négligeables, D_{ib} est constitué uniquement du bruit de lecture D_{il} et de la diffusion parasite D_{ip} provoquée par toute dislocation de la gélatine (6).

Pour une cellule de longueur nt, nous avons les relations suivantes relatives aux différences secondes et troisièmes :

$$\overline{D_n^2} = \overline{D_{nc}^2} + \overline{D_{nb}^2}, \tag{1}$$

$$\overline{T_n^2} = \overline{T_{nc}^2} + \overline{T_{nb}^2}. \tag{2}$$

Compte tenu des rapports suivants :

$$\frac{\overline{T_{nc}^2}}{\overline{D_{nc}^2}} = \frac{3}{2}, \qquad \frac{\overline{T_l^2}}{\overline{D_l^2}} = \frac{10}{3} \qquad \text{et} \qquad \frac{\overline{T_{np}^2}}{\overline{D_{np}^2}} = \rho^2 = \text{Cte} \quad (7).$$

On peut éliminer la contribution de la diffusion multiple entre (1) et (2) en formant la quantité

$$\overline{T_n^2} - \frac{3}{2}\overline{D_n^2} = \overline{T_{nb}^2} - \frac{3}{2}\overline{D_{nb}^2}.$$

Lorsque le bruit de lecture est négligeable devant la diffusion parasite, il reste

$$\overline{T_n^2} - \frac{3}{2}\overline{D_n^2} = \left(\rho^2 - \frac{3}{2}\right)\overline{D_{np}^2}.$$

Si l'on admet que $\overline{D_{np}^2}$ varie comme $b^2\,(nt)^{2x}$ [(6) et (1)],

$$\log\left(\overline{T_n^2} - \frac{3}{2}\overline{D_n^2}\right) = \log\left[b^2\left(\rho^2 - \frac{3}{2}\right)\right] + 2x\log nt.$$

Si, au contraire, la diffusion parasite est négligeable, il ne reste pratiquement que le bruit de lecture

$$\overline{T_n^2} - \frac{3}{2}\overline{D_n^2} = \frac{11}{6}\overline{D_l^2} = \text{Cte}.$$

Dans chacun des deux cas, on aura, en posant

$$A_n = \log\left(\overline{T_n^2} - \frac{3}{2}\overline{D_n^2}\right)$$

une relation linéaire

$$A_n = \gamma + \alpha(2x) \tag{3}$$

qui permettra de calculer $2x$ par la méthode des moindres carrés pour des valeurs de A_n correspondant à différentes longueurs de cellules.

Partant de

$$\overline{D_n^2} = \left(\frac{K_n}{K_1}\right)^2 n^3 \overline{D_{1c}^2} + n^{2x}\overline{D_{1b}^2} \tag{4}$$

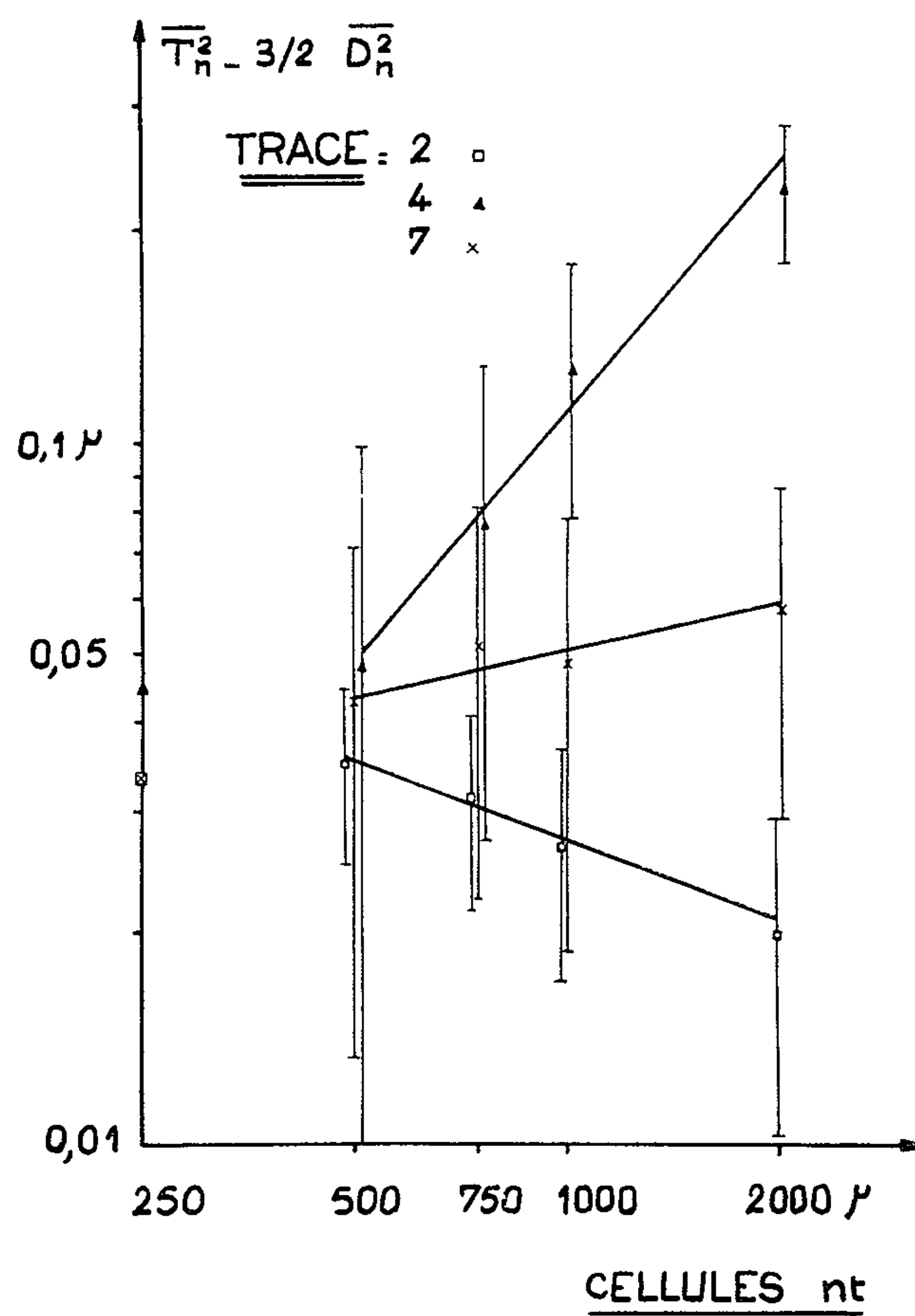
et connaissant la valeur de $2x$, il sera possible de déterminer $\overline{D_{1c}^2}$ en appliquant la méthode des moindres carrés à partir des $\overline{D_n^2}$ déjà utilisés (K_n représente la constante de diffusion pour la cellule nt).

Traces.	x.	$p\beta$ (GeV/C).
1	0,80 ± 0,27	7,47
2	−0,21 ± 0,01	7,77
3	0,46 ± 0,02	7,32
4	0,56 ± 0,06	7,74
5	0,82 ± 0,11	8,49
6	−1,03 ± 0,62	5,95
7	0,09 ± 0,03	8,31
8	1,06 ± 0,24	10,33
9	0,79 ± 0,19	14,87
10	+1,11 ± 0,30	7,06
Moyenne	0,69 ± 0,15	7,89

2. *Technique expérimentale.* — Nous avons appliqué cette méthode à des traces individuelles produites par des μ^- d'un faisceau de 8,2±0,4 GeV, réalisé au C. E. R. N. par M. Hyams [8]. M. Gailloud et ses collaborateurs du Laboratoire de Recherches nucléaires de Lausanne se sont chargés de l'exposition et du développement des pellicules.

Nous disposons pour chaque trace d'un parcours d'environ 53 mm. Une cellule de base de 250 μ a été utilisée. Toutes les cellules chevauchantes pour 500, 750, 1 000 et 2 000 μ ont été employées. Les différences secondes supérieures ou égales à $\overline{D_i} \pm 3\sigma$, ont été détectées ($\sigma$, écart quadratique moyen). Les flèches conduisant à ces valeurs anormalement grandes de D_i ont été recherchées puis éliminées de toutes les longueurs de cellules.

Les traces ont été choisies dans la même plaque (10 × 15 cm). Les traces 1 à 7 se trouvent au centre; 8, 9 et 10 à 2,5 cm du bord. Les mesures de flèches ont été effectuées à l'aide du microscope Leitz spécial ([9]); l'éclairage du microscope était allumé environ 1 h 30 mn avant le début de chaque mesure, ce que nous pensons être suffisant pour ce type de microscope.



3. *Résultats.* — Nous avons représenté en coordonnées logarithmiques $\overline{T_n^2} - 3/2\,\overline{D_n^2}$ en fonction de *nt*. Pour des cellules supérieures ou égales à 500 μ, nous obtenons dans tous les cas des droites. Pour des cellules plus courtes, le bruit de lecture est prépondérant. La pente $2x$ de ces droites a été déterminée par la méthode des moindres carrés en utilisant les cellules 500, 750, 1 000 et 2 000 μ. Les valeurs de x sont données dans le tableau; les écarts indiqués représentent l'erreur quadratique moyenne sur x lorsqu'on utilise une telle méthode. Dans la figure, nous avons choisi trois traces pour lesquelles les points expérimentaux sont peu dispersés le long de la droite. Il est intéressant déjà de remarquer que cette méthode permet d'avoir une idée plus précise sur les bruits qui perturberont les mesures. Ainsi pour les traces 2 et 7, la pente étant faible, nous avons

affaire pratiquement au bruit de lecture. Pour les autres traces, la diffusion parasite est prépondérante.

Nous avons calculé d'après la formule (4) les valeurs de $\overline{D_{1c}^2}$ correspondant aux valeurs de $2x$, respectivement trouvées pour chaque trace et par cela même les valeurs du $p\beta$ qui sont aussi portées dans le tableau. Une autre remarque pourra servir de test de validité des mesures : nous obtenons des valeurs correctes du $p\beta$ pour les traces 2, 3, 4, 5, 7 pour lesquelles x peut être déterminé avec une bonne précision.

On peut aussi noter que, dans une même région de la plaque s'étendant sur 1 cm, deux traces peuvent présenter des caractères différents, par exemple 2 et 5, même pour des profondeurs et inclinaisons semblables, 3 et 7.

Des mesures portant sur d'autres particules de haute énergie sont en cours.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) J.-P. LAGNAUX et P. RENARD, Université de Bruxelles, *Bulletin* n° 3, 1962.
(2) J. BERMOND, R. BROU et C. PATOU, *Korpuskular Photographie*, Congrès de Munich, 1962, p. 480.
(3) I. YA. CHASNIKOV, ZHS. TABIKAEV et E. G. MOOS, *Pribory i. tekh. eksper*, 1, 1959, p. 54.
(4) K. A. IURSUNOV, I. YA. CHASNIKOV et K. V. SHAPAROV, 3e *Symposium International de Photographie corpusculaire*, Moscou, 1960.
(5) P. H. FOWLER, *Phil. Mag.*, 41, 1950, p. 169.
(6) S. BISWAS, B. PETERS et RAMA, *Proc. Ind. Acad.*, A, 41, 1955, p. 154.
(7) *An informal meeting held in Copenhagen*, 1960, p. 19.
(8) G. BACKENSTOSS, B. D. HYAMS, G. KNOP, P. C. MARIN et U. STIERLIN, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 2759.
(9) W. STODIEK, *Nuovo Cimento*, II, n° 3, 1955, p. 467.

(*Laboratoire de Physique corpusculaire de la Faculté des Sciences de Caen.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur l'application d'un formalisme dépendant du temps à la théorie des réactions nucléaires.* Note (*) de MM. **Joseph Lafoucrière** et **Edgard El-Baz**, présentée par M. Francis Perrin.

On applique le formalisme classique de la diffusion dépendant du temps à l'étude des réactions nucléaires. Les actions respectives des opérateurs d'évolution dans les voies d'entrée et de sortie permettent une interprétation simple des processus de noyau composé et d'interaction directe.

La théorie des réactions nucléaires a toujours évolué autour de deux processus antagonistes : la formation du noyau composé à basse énergie et le phénomène dit « d'interaction directe » à des énergies plus élevées.

L'étude de ces deux régions s'effectuant toujours en séparant dans l'hamiltonien général la partie relative à l'interaction directe, on a été amené à envisager des mélanges de ces deux phénomènes pour interpréter les résultats expérimentaux.

Nous avons repris le calcul en utilisant le formalisme dépendant du temps ([1]), basé sur l'emploi des opérateurs d'évolution du système en représentation d'interaction. En désignant par l'indice α la voie d'entrée et par β la voie de sortie, nous écrirons l'hamiltonien général sous la forme suivante :

$$H = H_\alpha + T_\alpha + V_\alpha = H_\beta + T_\beta + V_\beta,$$

où H_α désigne l'hamiltonien interne des particules de la voie d'entrée, T_α leur énergie cinétique relative et V_α les termes responsables de l'interaction; H_β, T_β, V_β désignant les opérateurs correspondants de la voie de sortie.

Nous avons supposé qu'à un instant très éloigné dans le passé ($t \to -\infty$) les particules de la voie d'entrée étaient libres et décrites par $H_1 = H_\alpha + T_\alpha$. Au temps $t = 0$, le système est décrit par H ayant évolué dans cette voie d'entrée. Il évoluera ensuite dans la voie β jusqu'à un instant lointain du futur ($t \to +\infty$) où les particules formées seront libres et décrites par $H_2 = H_\beta + T_\beta$.

Il est évident que les hamiltoniens H_1 et H_2 ne sauraient admettre d'états liés. En désignant par Φ_α et Φ_β leurs fonctions propres, par U_1 et U_2 les opérateurs d'évolution respectifs dans les voies α et β, la matrice de transition du système s'écrira

$$S_{\beta\alpha} = \langle \Phi_\beta | U_2(+\infty, 0)\, U_1(0, -\infty)\, \Phi_\alpha \rangle,$$

U_1 et U_2 prenant les formes connues :

$$U_1(0, -\infty) = \lim_{t_0 \to -\infty} \exp \frac{iHt_0}{\hbar} \exp - \frac{iH_1 t_0}{\hbar},$$

$$U_2(+\infty, 0) = \lim_{t_0 \to +\infty} \exp \frac{iH_2 t_0}{\hbar} \exp - \frac{iHt_0}{\hbar}.$$

L'opérateur U_1 (o, — ∞) transforme l'état libre Φ_α en un état libre Ψ_α^+ (onde divergente) de l'hamiltonien H. Cette opération ne peut s'effectuer en ignorant le rôle d'états liés éventuels Ψ_a de H, car ces états sont indispensables pour constituer un système complet de vecteurs de base avec les Ψ_α^+. L'application de l'opérateur $\exp(i H t_0/\hbar)$ nécessite, en effet, le développement de Φ_α sur la base de H.

On peut penser à interpréter ces états liés comme les niveaux d'énergie du noyau composé. Le spectre des états propres de H se définirait donc ainsi :

— états liés Ψ_a pour $E < E_0$;

— états libres Ψ_α^+ (ou Ψ_α^-) si $E > E_0$.

Il existerait ainsi une énergie caractéristique E_0 représentant l'énergie de dissociation du noyau composé.

La présence d'états liés entraîne deux conséquences :

a. L'opérateur d'évolution U_1 ne peut agir normalement que si l'énergie est supérieure à E_0 sinon il y aurait formation du noyau composé.

b. Le développement de Φ_α sur la base de H ne peut avoir un sens lorsque $t_0 \to -\infty$, que si Φ_α n'est pas un état pur de H_1. La théorie formelle se développe néanmoins en faisant participer Φ_α à un paquet d'ondes $\overline{\Phi}_\alpha$ représentant l'état initial et tenant compte de la dispersion en énergie du faisceau incident [2].

L'opérateur $U_2(+\infty, o)$ agit alors. Deux circonstances peuvent se présenter :

1° Si $E > E_0$, le système est dans un état libre Ψ_α^+. Avec les mêmes conditions analytiques (qui seront d'ailleurs automatiquement remplies si Φ_α est choisi correctement), l'opérateur U_2 transformera Ψ_α^+ :

$$U_2(+\infty, o)\,\Psi_\alpha^+ = \Phi_\alpha - 2\pi i \int d\beta'\,\delta(E_{\beta'} - E)\,\Phi_{\beta'} \langle \Phi_{\beta'} | V_\beta \Psi_\alpha^+ \rangle$$

vers des états β' conservant l'énergie. L'élément de matrice $S_{\beta\alpha}$ s'écrit alors

$$S_{\beta\alpha} = \delta(\beta - \alpha) - 2\pi i \langle \Phi_\beta | V_\beta \Psi_\alpha^+ \rangle.$$

C'est exactement l'élément de matrice décrivant l'interaction directe. Si la voie β est identique à α, on retrouve le processus de diffusion élastique.

2° Si $E < E_0$, le système est dans l'état lié Ψ_a. Cet état étant orthogonal à tout état libre, l'opérateur U_2 donnera nécessairement zéro. L'opérateur d'évolution ne pourra donc agir sur les états du noyau composé. Celui-ci pourra se décomposer d'une manière totalement indépendante de sa formation.

Il ne saurait donc y avoir interférence entre les deux processus, si ce n'est au voisinage immédiat de E_0, où la dispersion des états Φ_α entraînera un recoupement des deux zones.

En conclusion, noyau composé et interaction directe ne seraient nullement compétitifs, mais s'expliqueraient par des processus voisins, dépendant essentiellement de l'énergie incidente. Il ne paraît plus nécessaire d'envisager des mécanismes particuliers dans le second cas, une seule hypothèse très générale subsistant : l'énergie disponible dans la voie d'entrée est trop grande pour permettre la formation du noyau composé.

Dans le domaine envisagé, les résultats expérimentaux pouvant s'interpréter aussi bien par l'un ou l'autre processus, ne permettant pas de trancher nettement la question.

(*) Séance du 17 juin 1963.

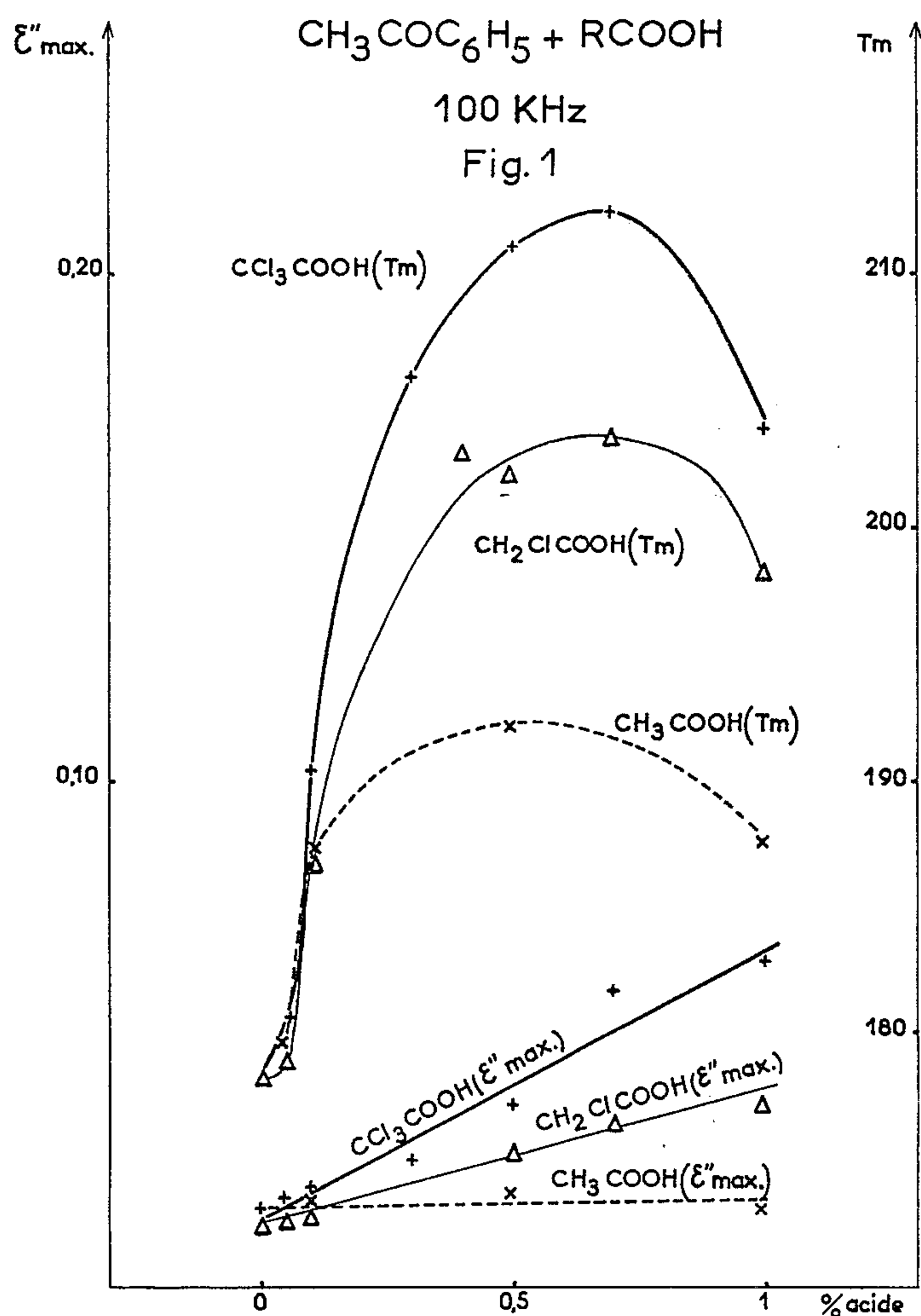
(1) C. C. GROSJEAN, *Formal theory of scattering phenomena*, Monographie n° 7, Institut Interuniversitaire de Sciences nucléaires de Bruxelles.

(2) E. AUSTERN, *Selected topics in nuclear theory*, A. I. E. A., Vienne, 1963.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Absorption dipolaire Debye de divers composés organiques congelés renfermant de faibles quantités d'acides organiques*. Note (*) de Mme **Madeleine Jaffrain** et M. **Jean-Pierre Potin**, présentée par M. Jean Lecomte

Étude préliminaire des propriétés diélectriques de composés organiques polaires (acétate d'éthyle, acétone, acétophénone) additionnés de divers *acides organiques* : ce travail complète notre Note précédente relative à l'addition d'alcools (1). La figure 1 montre le rôle de la force de l'acide CH_3COOH; $CH_2Cl\,COOH$ et CCl_3COOH : pour un solvant donné, la constante de dissociation la plus élevée correspond aux effets dipolaires les plus marqués.

Poursuivant nos premières observations [(2), (3), (4)] sur l'absorption dipolaire Debye (A. D. D.) de composés organiques congelés, nous avions examiné [(5), (6)] l'influence de l'addition (7) de divers types d'alcools sur l'A. D. D. de composés polaires ou non polaires. Pressentant le rôle de l'acidité, nous avons été conduits à ajouter à ces mêmes substances des acides organiques de forces croissantes. Nous reportons ici les résultats

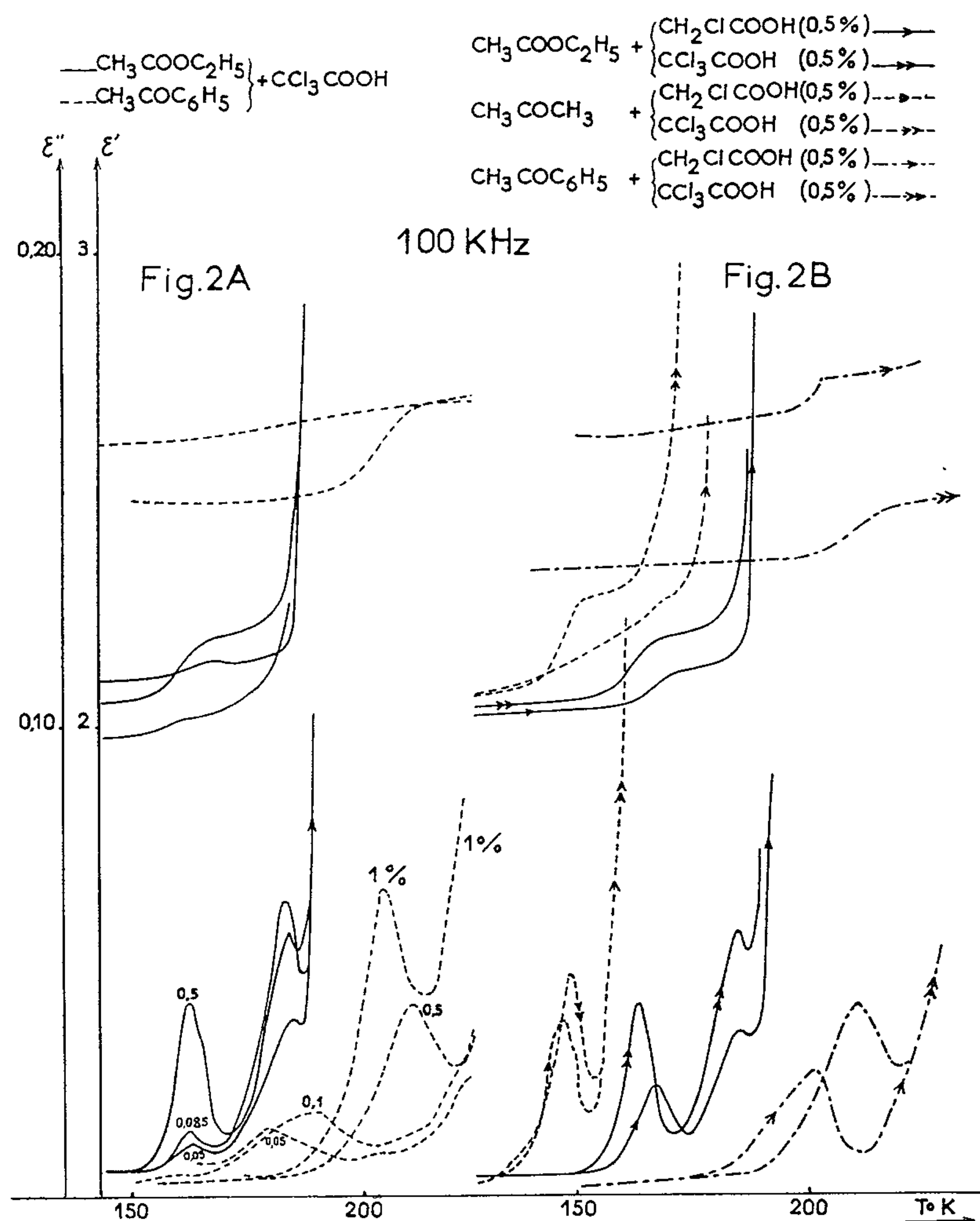


($\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$) de mesures effectuées à 100 kHz, de 100 à 250°K (produits distillés sur bande tournante Cadiot).

L'addition à l'*acétate d'éthyle* d'*acide acétique* CH_3COOH (0,08 à 1,7 % molaire) ne fait apparaître aucune bande d'A. D. D. d'intensité notable. Par contre, le passage *aux dérivés monochloré* $CH_2ClCOOH$ *puis trichloré* CCl_3COOH *fait apparaître une bande d'absorption*, dont l'intensité maximale (ε''_{max}) croît :

— avec la *teneur* en acide pour un acide donné (*fig.* 2 A);

— avec la *force* de l'acide pour une concentration donnée (*fig.* 2 B).



De plus, la position (T_m) de ce maximum semble indépendante de la concentration en acide (environ 167 et 163°K pour les acides mono- et trichloracétiques). Signalons l'existence, au voisinage du point de fusion, d'une absorption supplémentaire, qui n'est pas du type Debye, et que nous retrouvons lors de l'addition d'alcools.

Le comportement de l'*acétone*, par l'addition des mêmes acides, est analogue à celui de l'acétate d'éthyle (*fig.* 2 B).

Le cas de l'acétophénone diffère des précédents sur plusieurs points :

— le produit utilisé présentait, à l'état pur, une bande d'A. D. D. ($T_m = 187^oK$, $\varepsilon''_{max} = 0,014$) [défauts physiques [7] ou traces d'impuretés chimiques ?]; ce composé, solide à température ordinaire, et ne présentant guère de surfusion [8], peut être trempé très facilement, d'où la possibilité de créer des défauts physiques;

— comme précédemment, l'intensité (ε''_{max}) croît avec la concentration de l'acide et la force de celui-ci;

— cependant, alors que la position (T_m) de la bande est à peu près indépendante de la teneur en acide acétique, *on note un déplacement très important* de T_m, quand on passe aux dérivés chlorés. Notons que le maximum du déplacement observé (*fig.* 1), pour une concentration en acide voisine de 0,7 %, n'est pas nécessairement caractéristique d'un optimum d'effet : seules les déterminations en cours de U et A [$\nu = A \exp(-U/kT)$] permettront de préciser les niveaux d'énergie et leur déplacement éventuel.

Nos expériences d'addition de faibles quantités d'alcools [[5], [6]] ou d'acides soulignent donc *le rôle très important des impuretés chimiques sur les propriétés diélectriques de composés organiques à l'état solide.* Ces observations seront peut-être à rapprocher, notamment dans le cas de l'acétophénone, du problème des semi-conducteurs organiques.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) DAVIDSON, *Canad. J. Chem.*, 39, n° 6, 1961, p. 1321-1329.

(2) Mme M. FREYMANN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2061.

(3) Mme M. JAFFRAIN et M. C. MARIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2958.

(4) Mme M. JAFFRAIN et M. J. CHARLES, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3343.

(5) Mme M. JAFFRAIN et Mlle A. BARET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5542.

(6) *Idem.*

(7) Nous désignons par ce terme, l'introduction, comme dans les composés minéraux, de faibles quantités d'impuretés.

(8) J. TIMMERMANS, *Constantes physiques des composés organiques cristallisés*, Masson, Paris, 1953.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire des acétyléniques α-carbonylés et des polyacétyléniques conjugués; couplage spin-spin à longue distance.* Note (*) de M. **Pierre Jouve** et Mme **Marie-Paule Simonnin**, présentée par M. Georges Champetier.

Le déplacement chimique du proton acétylénique des composés acétyléniques α-carbonylés et polyacétyléniques conjugués, est donné à dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone, l'acétone et le diméthylformamide. La valeur de la constante de couplage spin-spin est mesurée jusqu'à huit liaisons de distance.

Différents travaux antérieurs [(1), (2), (3), (4)] ont donné quelques valeurs concernant les déplacements chimiques et les constantes de couplage spin-spin dans les composés acétyléniques conjugués. Nous avons étudié l'effet de la conjugaison d'une triple liaison avec le carbonyle ou avec une ou deux triples liaisons, sur le déplacement chimique du proton acétylénique et sur la transmission du couplage à travers ces liaisons conjuguées.

Les spectres ont été enregistrés à 60 MHz (Varian A 60), la référence T. M. S. interne étant prise comme zéro. Nous désignons par $\delta_{\infty X}$ la valeur en parties par million du déplacement chimique du proton acétylénique en solution dans le solvant X, lorsque cette valeur ne dépend plus de la dilution. J est la constante de couplage en hertz entre le proton acétylénique et les protons les plus voisins. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

		$\delta_{\infty CCl_4}$.	J.	$\delta_{\infty D.M.F.}$.	$\delta_{\infty acétone}$.
(A)	$O{=}CH{-}C{\equiv}CH$	3,28	0,45	4,60	3,85
	$C_6H_5{-}CO{-}C{\equiv}CH$	3,33	-	4,70	4,20
	$CH_3{-}CO{-}C{\equiv}C{-}H$	3,03	-	4,63	4,03
	$NH_2{-}CO{-}C{\equiv}C{-}H$	2,90	-	3,98	3,46
	$CH_3O{-}CO{-}C{\equiv}C{-}H$	2,76	-	4,01	3,58
	$HO{-}CO{-}C{\equiv}C{-}H$	2,13	-	-	-
(B)	$CH_3{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$	1,75	1,3	3,50	2,80
	$C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$	1,82	1,2	3,23	2,68
	$n{-}C_3H_7{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$	1,79	1,2	3,22	2,65
	$C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$	2,30	-	3,55	3,30
(C)	$CH_2OH{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$	2,03	1,1	3,30	2,90
	$CH_3CHOH{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$	2,06	1,1	3,35	2,92
	$(C_6H_5)_2COH{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$	2,27	-	3,26	2,86
	$(CH_3)_2COH{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$	2,42	-	3,28	2,87
(D)	$C_2H_5O{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$	2,03	1,1	3,56	2,96
	$(C_2H_5O)_2CH{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$	2,06	0,7	3,93	3,06
	$(CH_3)_2N{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$	1,94	1,1	3,35	2,82
(E)	$CH_3{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$	1,87	0,65	3,58	2,87

A. *Acétyléniques α-carbonylés* (I A). — Ces composés sont fortement associés à l'état pur, seule la valeur $\delta_{\infty\,CCl_4}$ mesure l'effet d'écran intramoléculaire sur le proton. Notre valeur $\delta_{\infty\,CCl_4}$ pour HC ≡ C—CHO : (3,28) est très fortement différente de celle donnée par Kreevoy, Charman, Vinard [1] : (1,89). Les résultats montrent une augmentation de l'effet d'écran sur le proton lorsque le groupe carbonyle appartient à une fonction acide ou dérivé d'acide. Ce déplacement vers les champs forts est dû à deux effets qui se superposent, d'une part un affaiblissement de la conjugaison entre le groupe carbonyle et la triple liaison, d'autre part, une diminution de l'effet d'écran paramagnétique du groupement carbonyle. Les valeurs $\delta_{\infty\,D.M.F.}$ et $\delta_{\infty\,\text{acétone}}$ montrent la diminution de l'acidité du proton acétylénique.

B. *Diacétyléniques conjugués* [(I, B) (I C), (I D)]. — Les valeurs $\delta_{\infty\,D.M.F.}$, et $\delta_{\infty\,\text{acétone}}$ montrent que ces composés ont un proton capable de se complexer fortement avec un donneur d'électrons. Cependant, les valeurs $\delta_{\infty\,CCl_4}$ ne traduisent pas ce caractère acide du proton. Nous pensons que l'allongement de la chaîne carbonée des carbones en hybridation sp, augmente l'anisotropie de la molécule; d'où un effet de champ diamagnétique, sur le proton acétylénique, beaucoup plus fort dans les diacétyléniques que dans les monacétyléniques [5]. La valeur $\delta_{\infty\,CCl_4}$ observée est plus petite que celle qu'on observerait si l'effet d'écran dû à l'environnement électronique autour du proton était seul en cause.

C. *Méthyltriacétylène* (I E) [6]. — Les valeurs $\delta_{\infty\,D.M.F.}$ et $\delta_{\infty\,\text{acétone}}$ montrent que l'acidité du proton acétylénique croît du méthyldiacétylène au méthyltriacétylène. La valeur relativement faible du $\delta_{\infty\,CCl_4}$ s'explique encore par la forte anisotropie engendrée par les trois triples liaisons conjuguées.

D. *Couplage spin-spin.* — La transmission du couplage est résumée dans le tableau II.

TABLEAU II.

$\underline{CH_3—C≡CH}$: J = 2,8 Hz; $\underline{CH_3—C≡C—C≡C—H}$: J = 1,3 Hz;

$\underline{CH_3—C≡C—C≡C—C≡C—H}$: J = 0,65 Hz;

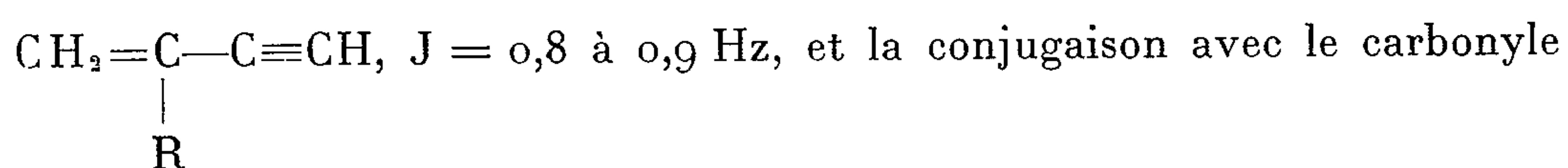
R—CH_2—C≡CH : J = 2,5 Hz; R—CH_2—C≡C—C≡CH : J = 1,1 à 1,2 Hz;

RO—CH(R)—C≡CH : J = 2 Hz; R—O—CH(R)—C≡C—C≡CH : J = 0,7 à 1,1 Hz;

O=CH—C≡CH : J = 0,45 Hz.

Ces résultats mettent en évidence la facilité de transmission du couplage à travers les triples liaisons conjuguées.

La conjugaison de la triple liaison, avec la double liaison diminue la constante de couplage en valeur relative dans les composés du type



$CH_2=C(R)—C≡CH$, $J = 0,8$ à $0,9$ Hz, et la conjugaison avec le carbonyle la diminue encore, nous observons 0,45 Hz pour le propynal, couplage déjà signalé (7), et nous n'avons pu observer aucun couplage pour la méthyléthynylcétone.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) M. KREEVOY, M. B. CHARMAN et D. R. VINARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1978.

(2) R. A. HOFFMAN et S. GRONOWITZ, *Arkiv. Khemi.*, 16, 1960, p. 471.

(3) E. I. SNYDER et J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1582.

(4) A. PETROV, V. B. LEBEDEV, I. A. MARETINA et N. V. ELSAKOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, 1962, p. 1711.

(5) P. JOUVE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1497.

(6) W. CHODKIEWICZ, *Ann. Chim.*, 2, n° 13, 1957, p. 819.

(7) E. I. SNYDER, L. T. ALTMAN et J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2004.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique,*
École Nationale Supérieure de Chimie, Paris
Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris
et *Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences, Paris*).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement diélectrique des alcools et cétones aliphatiques en solution diluée dans l'eau à 25°C.* Note (*) de MM. **A. Bernard Lindenberg** et **Dang Vu Bien** [1], présentée par M. Georges Champetier.

A l'aide d'un appareil de mesure précise de la constante diélectrique des solutions aqueuses diluées de non-électrolytes organiques à fonction alcool (mono, di et tri) ou cétone, on a pu établir une règle de mélange semi-empirique rendant compte de l'abaissement diélectrique molaire que déterminent ces solutés dans l'eau. Les monoalcools isomères de position déterminent sensiblement le même abaissement de la constante diélectrique de l'eau.

Peu de travaux ont été consacrés jusqu'à présent au comportement diélectrique des non-électrolytes polaires dans l'eau, malgré son évident intérêt tant physique que physiologique. Les seuls travaux systématiques dans ce domaine sont, à notre connaissance, ceux de Devoto et de Akerlöf [2], ce dernier travail concernant les premiers alcools miscibles à l'eau, le glycol, le glycérol et l'acétone. Et c'est en se basant sur les valeurs de constante diélectrique données par Akerlöf pour des solutions à 10 % en poids, que Edsall [3] a pu procéder à l'évaluation des *décréments diélectriques molaires* (δ) que déterminent ces solutés dans l'eau, à la dilution infinie. Les valeurs de δ ainsi obtenues ne s'accordaient toutefois pas très bien avec nos résultats concernant la diminution des coefficients de solubilité de ces corps dans l'eau par les sels neutres, phénomène (de relargage) relié à la valeur de δ dans la théorie électrostatique de Debye.

Nous avons alors entrepris une étude systématique de la constante diélectrique des solutions aqueuses de non-électrolytes polaires, en nous efforçant d'acquérir des données de quelque précision dans le domaine de concentrations faibles, de 0,1 à 1,0 molaire notamment, extrapolables à la dilution infinie. L'appareil de mesure utilisé est le Dekamètre W. T. W. du type DK 03, fonctionnant sur une fréquence de 1,8 MC/s. La sensibilité de cet appareil permet de déceler une variation de constante diélectrique de 0,001 en valeur absolue, la variation significative reproductible étant de $\pm$ 0,005. Les mesures sur les solutions ont été intercalées à intervalles réguliers avec celles de l'eau pure, dont la constante diélectrique (ε_1), égale à 78,54 à 25°C, est prise comme référence. Les solutions maintenues à température constante sont préparées par pesée dans des fioles jaugées, ce qui donne la possibilité d'exprimer les concentrations en fractions pondérale ou molaire ainsi qu'en molarité. Les produits utilisés sont ceux qualifiés de *purs pour analyse Merck* ou *Fluka*, redistillés au besoin, et contrôlés pour leur pureté par dosage chromométrique et par la mesure même de la constante diélectrique.

La figure 1 *a* montre la variation du decrément pondéral $(\varepsilon_1 - \varepsilon)/w_2$ des solutions de butanol tertiaire, pris comme exemple, en fonction de w_2; elle fait ressortir l'allure initiale irrégulière de la courbe, *en boucle*, imitant

en cela, très vraisemblablement, les variations de densité des solutions alcooliques dans ce domaine de concentrations très faibles, mais rendant malaisée l'extrapolation à la concentration nulle. En revanche, la varia-

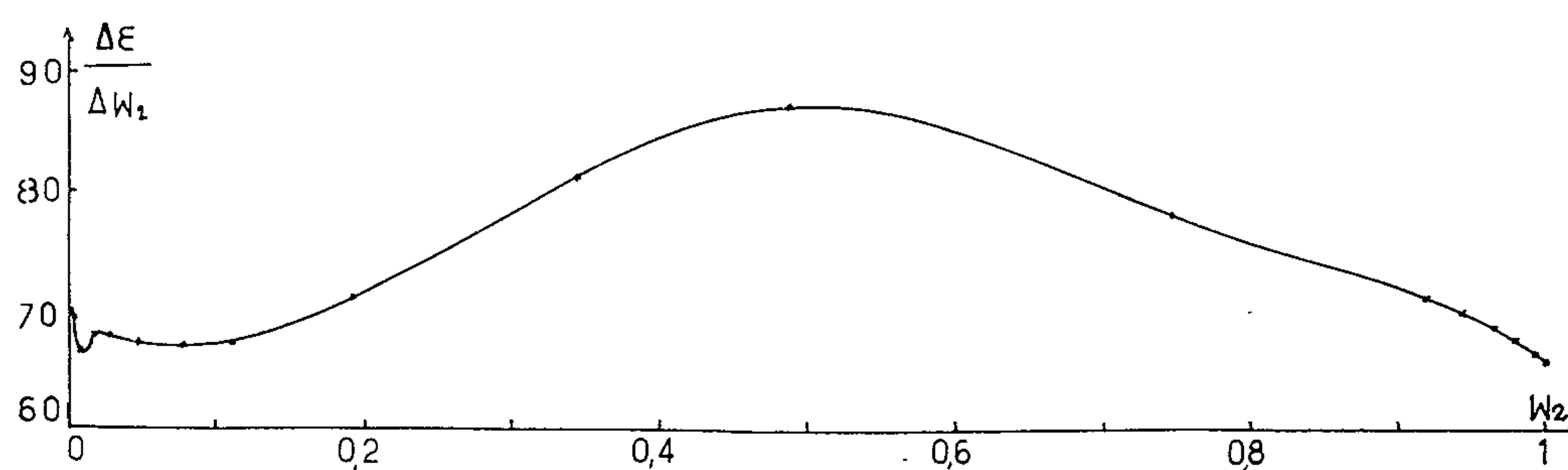


Fig. 1.

tion, avec w_2, de la constante diélectrique des solutions peut être, avec une bonne approximation, assimilée à une droite. Aussi, avons-nous

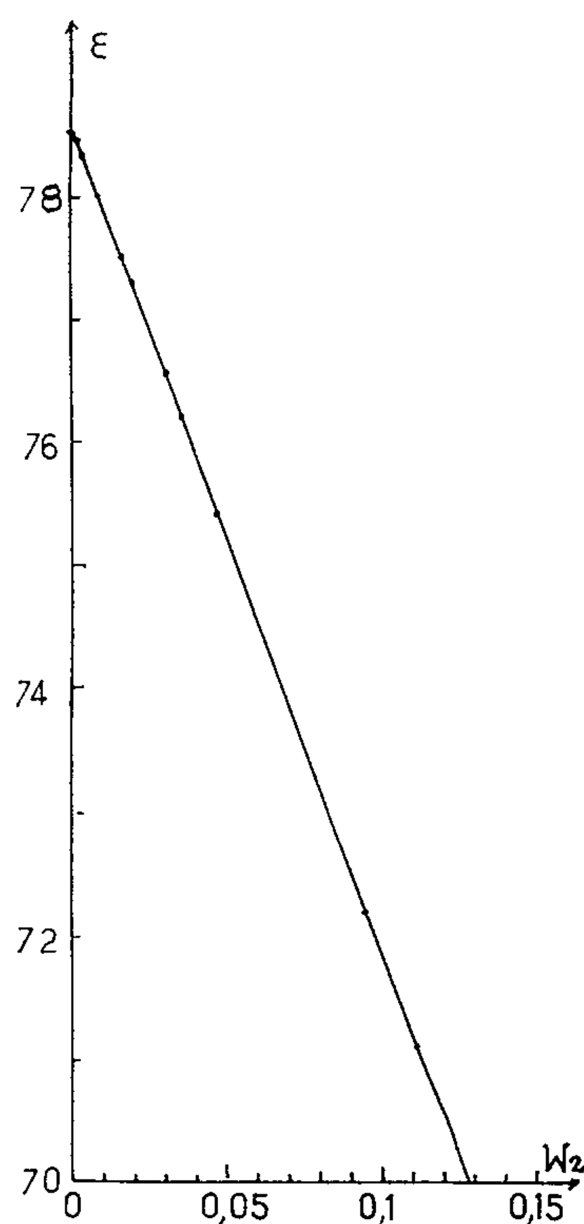


Fig. 2.

préféré, dans cette Note, de faire plutôt état des valeurs de δ obtenues par la méthode d'extrapolation linéaire, en posant $(\partial\varepsilon/\partial w_2)(M_2/d_1) = 1000\,\delta$ où d_1 est la densité de l'eau pure à 25°C et M_2 le poids moléculaire du

soluté organique, pour les comparer aux valeurs anciennement données par Akerlöf-Edsall (A.-E.).

	A.-E.			A.-E.	
Méthanol	1,4	1,37	Butanol sec	–	5,04
Éthanol	2,6	2,55	Butanol tert	6,3	5,00
Propanol *n*	4,0	3,8	Glycol	1,8	1,55
Propanol iso	4,3	3,8	Glycérol	2,6	1,9
Butanol *n*	–	5,1	Acétone	3,2	3,1
Butanol iso	–	5,18	M. E. cétone	–	4,08

En guise de première interprétation, constatons d'abord que les valeurs de δ enregistrées pour les non-électrolytes polaires sont toutes nettement inférieures, bien qu'à un degré divers, à celles qu'on pourrait calculer sur la base de l'additivité des polarisations molaires suivant Oster [4]. L'expérience montre alors que cette *polarisation d'excès*, due à la formation de complexes eau-soluté polaire, est, dans le cas du méthanol (monoalcool), du glycol (di-alcool), du glycérol (tri-alcool) et de l'acétone (cétone) — représentant chacun le premier terme d'une fonction polaire organique — fonction simple de leur volume molaire en solution diluée, $(\overline{V}_2)$, la règle de mélange applicable dans ces cas étant

$$1\,000\,\delta = -\overline{V}_2(\varepsilon_1 - 1) + P_2 + 7,5\,\overline{V}_2 = -70\,\overline{V}_2 + P_2,$$

où P_2 est la polarisation molaire à l'état de liquide pur, donnée par l'expression $V_2\,[(\varepsilon_2 - 1)/4,5]\,[(2\varepsilon_2 + 1)/2\varepsilon_2]$ suivant Kirkwood, V_2 étant ici le volume molaire M_2/d_2.

	V_2.	$\overline{V}_2$.	ε_2.	$P_2 \times 4,5$.	δ cal.	δ obs.
Méthanol	40,72	38,2	32,63	1308	− 1,366	− 1,37
Glycol	55,92	54,4	40,8	2254	− 1,554	− 1,55
Glycérol	73,22	70,8	42,5	3073	− 1,88	− 1,90
Acétone	74,00	66,5	20,7	1493	− 3,16	− 3,1

Pour les alcools et cétones supérieurs, la règle de mélange précédente s'applique encore en maintenant, sans changement, la valeur de P_2 du méthanol ou de l'acétone, étant donné que la variation de la polarisation molaire avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée est déjà prise en considération par le terme additionnel $7,5\,\overline{V}_2$.

Nous discuterons prochainement plus en détail le problème de la polarisation dans l'eau de la partie hydrocarbonée des molécules organiques à groupement polaire.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) Avec la collaboration technique de M. Truong Ngoc-Duc.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4125.

(3) *In* C. L. A. Schmidt, *The Chemistry of Aminoacids and proteins*, 1938, p. 882.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2036.

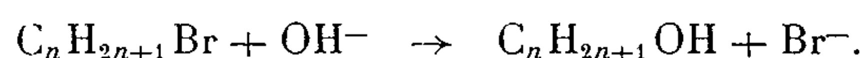
(*Laboratoire de Biochimie physique du C. N. R. S., C. E. R. D. I. A., Massy, Seine-et-Oise.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Réactivité des halogénures aliphatiques en fonction de la longueur de chaîne dans des réactions de substitution nucléophile bimoléculaire.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **Jean-Jacques Delpuech**, présentée par M. Paul Pascal.

La réactivité des bromures de n-alcoyle $C_nH_{2n+1}Br$ dans des réactions « SN_2 » (hydrolyse basique dans le D. M. S. O.) est caractérisée par leur énergie d'activation. Celle-ci passe par un maximum pour $n = 6$.

Le but de ces expériences est de montrer la variation de réactivité dans un mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire lorsqu'on allonge la chaîne carbonée accrochée au centre réactionnel. Des études éparses ont été faites à ce sujet, mais dans des circonstances ne permettant généralement pas une comparaison rigoureuse des effets obtenus, condition pourtant nécessaire par suite de leur faible amplitude.

Nous avons choisi une série de corps homologues, les bromures de n-alcoyle $C_nH_{2n+1}Br$, n variant de 2 à 10, obtenus dans un état de grande pureté, contrôlée par chromatographie en phase gazeuse. La réaction type adoptée est la substitution par l'ion hydroxyle de l'atome de brome :



$$C_nH_{2n+1}Br + OH^- \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + Br^-.$$

La réaction est totale, irréversible, du premier ordre en bromure et en ion hydroxyle. Les concentrations de la base et du bromure organique sont fixées respectivement à 0,025 et 0,01 mole/l. Le solvant utilisé est un solvant mixte obtenu par mélange de diméthylsulfoxyde pur et anhydre avec 10 % d'eau en volume. Les études cinétiques furent faites aux températures de 10, 15, 20 et 25°C ($\pm$ 0,02°C). La réaction est suivie par dosage potentiométrique de l'ion halogénure formé. La réaction de solvolyse concurrente a une importance relative négligeable (inférieure à 10^{-3}). La constante k de vitesse est calculée pour une réaction du deuxième ordre, pour des taux de réaction allant de 10 à 80 %. La moyenne des écarts à la valeur arithmétique moyenne de k pour une expérience donnée est inférieure à 1 %. Les énergies et entropies d'activation E et $\Delta S^{\neq}$ sont déterminées en traçant la droite de régression (méthode des moindres carrés) des graphiques obtenus en portant log k en fonction de $1/T$; l'exploitation de cette méthode statistique donne également un moyen d'évaluer les erreurs probables sur E et $\Delta S^{\neq}$, en général de l'ordre de 0,1 kcal/mole et de 0,20 cal/deg/mole. L'état standard choisi pour calculer $\Delta S^{\neq}$ est la mole par litre et la température de 17,5°C.

Le tableau résume les résultats obtenus. On constate une rapidité considérable de la réaction, comme il est normal dans un milieu qui ne solvate pas les anions ([1]). Par contre, la comparaison des vitesses est insuffisante puisque, pour $n = 5$ et 6, l'ordre relatif varie selon la température.

Constantes cinétiques de l'hydrolyse basique des bromures de n-alcoyle.

n.	k (10^3 mole/l^{-1}.s^{-1}). 10°.	15°.	20°.	25°	E (kcal/mole).	S≠ (cal/deg/mole).
2.....	8,94	14,55	23,18	36,61	15,74	−12,23
	±0,03	± 0,05	± 0,16	± 0,28	± 0,03	± 0,07
3.....	4,04	6,80	10,98	17,75	16,50	−11,12
	±0,03	± 0,05	± 0,10	± 0,07	± 0,07	± 0,15
4.....	3,22	5,47	8,92	14,28	16,62	−11,12
	±0,02	± 0,02	± 0,06	± 0,06	± 0,10	± 0,22
5.....	3,43	5,54	9,06	14,61	16,20	−12,53
	±0,02	± 0,03	± 0,03	± 0,05	± 0,13	± 0,27
6.....	3,07	5,30	8,87	14,80	17,53	− 8,05
	±0,05	± 0,03	± 0,03	± 0,09	± 0,05	± 0,11
7.....	3,05	5,05	8,35	13,15	16,37	−12,14
	±0,01	± 0,01	± 0,03	± 0,01	± 0,10	± 0,2
8.....	3,12	5,12	8,42	13,38	16,26	−12,5
	±0,01	± 0,04	± 0,03	± 0,04	± 0,05	± 0,1
9.....	3,08	5,02	8,34	13,07	16,29	−12,5
	±0,01	± 0,01	± 0,04	± 0,07	± 0,10	± 0,3
10.....	2,86	4,91	7,85	12,86	16,69	−11,1
	±0,01	± 0,02	± 0,03	± 0,01	± 0,04	± 0,1

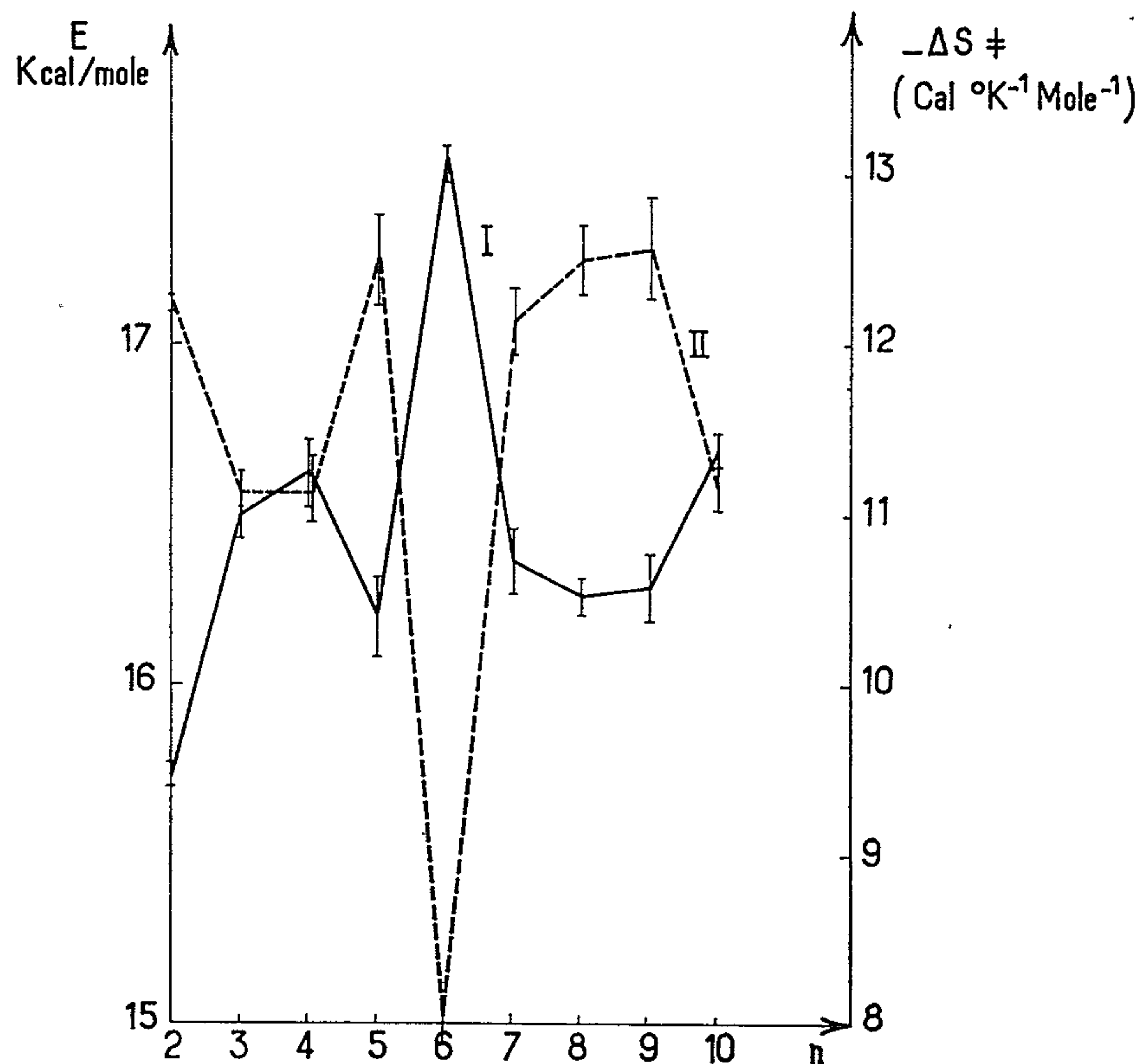


Fig. 1.

Des facteurs plus intrinsèques de la réaction, pour un domaine de température limité et un même mécanisme, peuvent être l'énergie et l'entropie d'activation. La figure 1 montre leurs variations en fonction de n. L'augmentation de E (courbe I) pour n variant de 2 à 3 est généralement interprétée par cessation de l'effet inductif du groupe CH_3 terminal.

L'accroissement considérable de E pour $n = 6$ est frappant. On peut le relier à la facilité de formation des cycles hexagonaux et à l'assistance

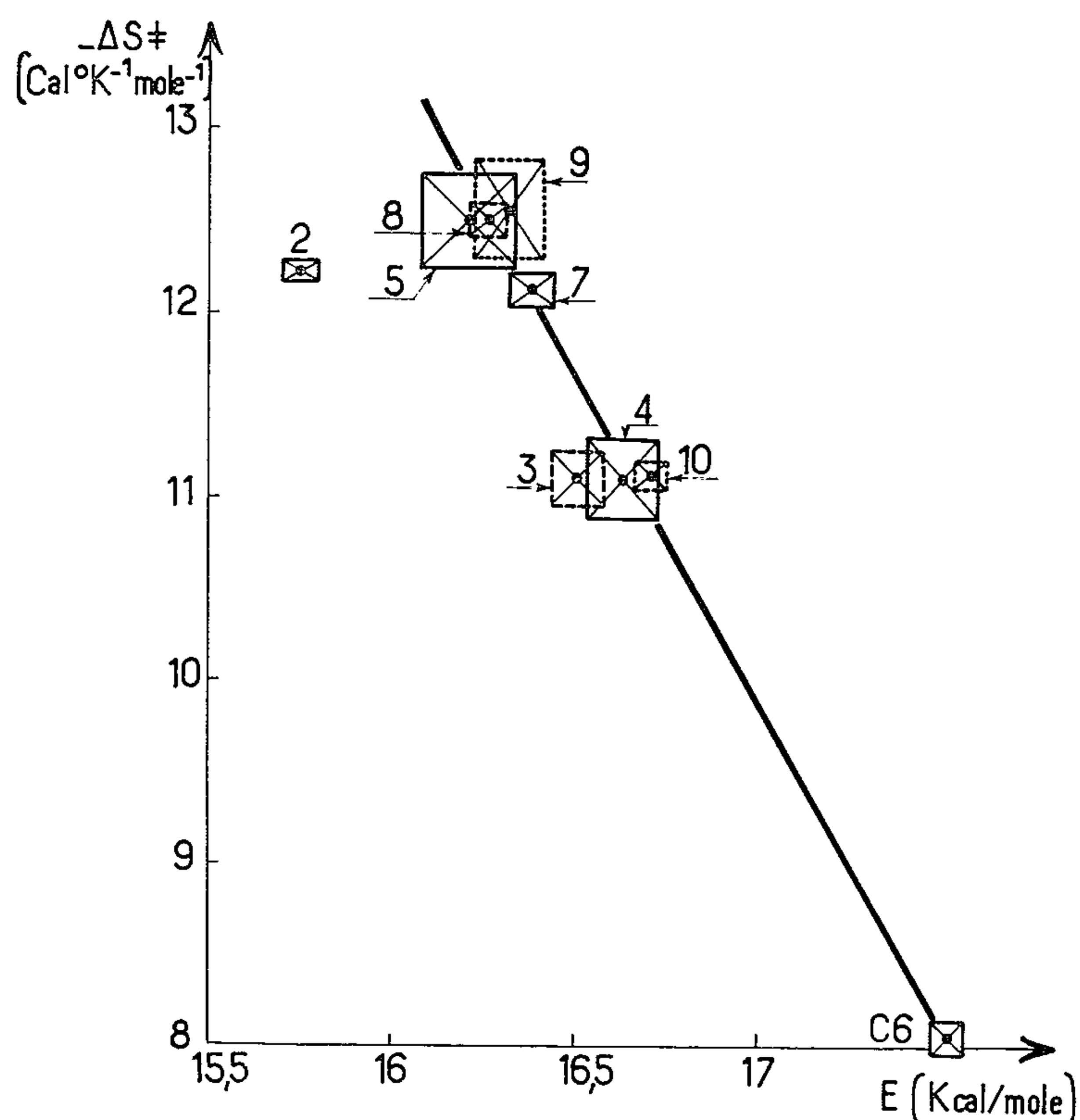


Fig. 2.

anchimérique fréquemment maximale pour un écartement de 6 atomes entre le groupe assistant et le centre réactionnel. Ces deux derniers effets s'interprètent par la tendance des molécules à se replier sur elles-mêmes en solution et se traduisent, dans les molécules bifonctionnelles, par une augmentation de vitesse parce que les groupes aux extrémités ont une action l'un sur l'autre d'origine électronique. Dans le cas d'un groupe méthyle terminal, seul un effet stérique paraît avoir lieu : ce groupement viendra occuper partiellement l'espace nécessaire à la formation des semi-liaisons du carbone 1 (centre réactionnel) avec l'ion brome partant et l'hydroxyle arrivant, selon le modèle d'état de transition décrit par Ingold [2]. Il y aurait déformation de ces liaisons et une augmentation de l'énergie d'activation d'origine stérique.

Quant aux variations de l'entropie d'activation (courbe II), on remarque qu'elles ont tendance à compenser celles de l'énergie d'activation. Cet effet, noté par de nombreux expérimentateurs, se traduit par une relation linéaire entre E et $\Delta S^{\neq}$, ainsi que le montre la figure 2, le cas exceptionnel $n = 2$ mis à part :

$$\Delta S^{\neq}\,(\text{cal.}^{\circ}\text{K}^{-1}.\text{mole}^{-1}) = 0{,}0034\,E\,(\text{cal.mole}^{-1}) - 68{,}70.$$

On peut en déduire une température isocinétique, au sens de Leffler ([3]), de 15,9°C, ce qui traduit les inversions dans les ordres relatifs de vitesse par changement de température.

L'étude comparative des vitesses qui avait conduit divers auteurs à remarquer « un effet alternant », d'ailleurs variable ([4]), pour les réactions de substitution nucléophile bimoléculaire, doit être remplacée, pour des séries de corps homologues, par celle des énergies d'activation. La figure 2 montre un groupement de celles-ci en trois niveaux de valeur croissante : l'un pour $n = 5, 7, 8, 9$; le deuxième pour $n = 3, 4, 10$; un niveau exceptionnel pour $n = 6$.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) Eéro Tommila et Olavi Virtanen, *Suomen Kem*, 34 B, 1961, p. 139-143.

(2) I. Dostrovsky, E. D. Hughes et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 173.

(3) J. E. Leffler, *J. Org. Chem.*, 1955, p. 1202.

(4) E. L. Eliel, *Steric effects in organic Chemistry*, édité par M. S. Newman, John Wiley, p. 138-140.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

PHOTOCHIMIE. — *Réaction des radicaux* $CCl_3^{\cdot}$ *avec la molécule* H_2. Note (*)

de Mme SIMONE HAUTECLOQUE, présentée par M. Georges Champetier.

La photolyse du bromotrichlorométhane est utilisée comme source de radicaux $CCl_3^{\cdot}$. L'étude de la réaction d'enlèvement d'hydrogène à la molécule H_2 par ces radicaux conduit à une énergie d'activation de 11,3 ± 0,5 kcal/mole, en négligeant l'énergie d'activation de la réaction de recombinaison des radicaux $CCl_3^{\cdot}$.

La photolyse du bromotrichlorométhane a été étudiée en phase gazeuse, entre 172 et 295°C, dans un travail précédent ([1]). L'étude présente a été réalisée en effectuant la photolyse de CCl_3Br en présence d'hydrogène.

L'appareillage et le mode opératoire sont ceux décrits précédemment ([1]). Avant chaque irradiation, l'hydrogène est introduit dans la cuve sous une pression connue, tandis que le bromotrichlorométhane est maintenu à température de l'azote liquide.

Les principaux produits formés au cours de la photolyse sont les suivants :



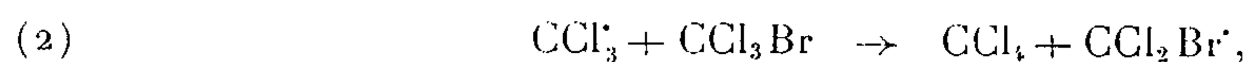
CCl_4, C_2Cl_6, Br_2, CCl_2Br_2, CCl_3H et BrH.

Parmi les réactions suivant l'acte photochimique primaire,



(1) $CCl_3Br + h\nu \rightarrow CCl_3^{\cdot} + Br^{\cdot}$,

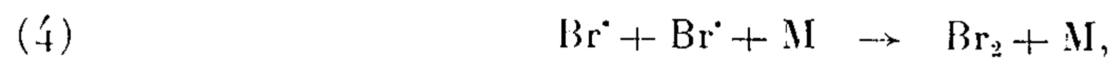
on peut envisager :



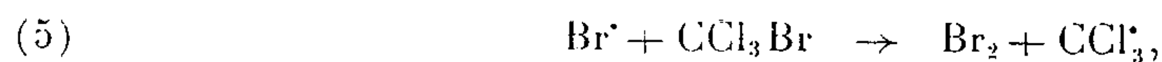
(2) $CCl_3^{\cdot} + CCl_3Br \rightarrow CCl_4 + CCl_2Br^{\cdot}$,



(3) $CCl_3^{\cdot} + CCl_3^{\cdot} \rightarrow C_2Cl_6$,



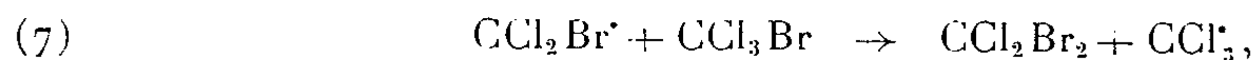
(4) $Br^{\cdot} + Br^{\cdot} + M \rightarrow Br_2 + M$,



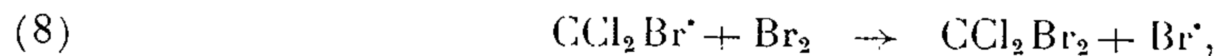
(5) $Br^{\cdot} + CCl_3Br \rightarrow Br_2 + CCl_3^{\cdot}$,



(6) $CCl_2Br^{\cdot} + Br^{\cdot} \rightarrow CCl_2Br_2$,



(7) $CCl_2Br^{\cdot} + CCl_3Br \rightarrow CCl_2Br_2 + CCl_3^{\cdot}$,



(8) $CCl_2Br^{\cdot} + Br_2 \rightarrow CCl_2Br_2 + Br^{\cdot}$,



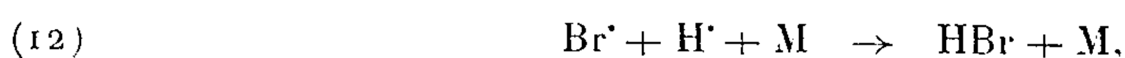
(9) $CCl_3^{\cdot} + H_2 \rightarrow CCl_3H + H^{\cdot}$,



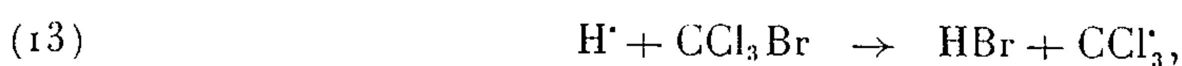
(10) $Br^{\cdot} + H_2 \rightarrow HBr + H^{\cdot}$,



(11) $H^{\cdot} + H^{\cdot} + M \rightarrow H_2 + M$,



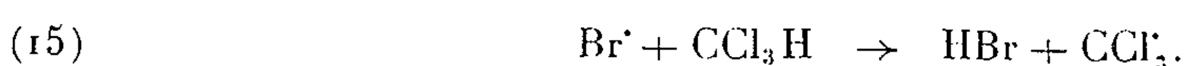
(12) $Br^{\cdot} + H^{\cdot} + M \rightarrow HBr + M$,



(13) $H^{\cdot} + CCl_3Br \rightarrow HBr + CCl_3^{\cdot}$,



(14) $CCl_3^{\cdot} + HBr \rightarrow CCl_3H + Br^{\cdot}$,



(15) $Br^{\cdot} + CCl_3H \rightarrow HBr + CCl_3^{\cdot}$.

Les vitesses des réactions (14) et (15) qui augmentent au cours de la photolyse, peuvent être négligées dans le calcul de la vitesse de formation de CCl_3H : ces réactions, d'après les valeurs des constantes de vitesses déterminées par J. H. Sullivan et Norman Davidson [2], et en tenant compte des faibles concentrations moyennes de BrH et Br_2 par rapport à celle de H_2, ont des vitesses faibles par rapport à la réaction (9).

Les vitesses de formation de CCl_3H, CCl_4 et C_2Cl_6, obtenues pour des températures variant de 248 à 302°C permettent d'évaluer les énergies d'activation des réactions (2) et (9).

Les résultats ne deviennent reproductibles qu'après un certain nombre d'expériences. Un effet de parois est cause de cette non reproductibilité; il ne peut être éliminé que pour les plus hautes températures et en utilisant des cuves dont la surface a été préparée en y laissant séjourner les produits formés au cours de plusieurs photolyses préliminaires, la température étant maintenue élevée.

Pour les expériences faites aux températures inférieures à 248°C, la reproductibilité n'a pas été atteinte.

Température (°C).	$P.H_2$ (mm Hg).	CCl_3Br (moles /cm³.10^7).	Temps (mn).	CCl_4 (moles/cm³/s.10^{12}).	CCl_3H	C_2Cl_6	$\frac{k_9}{k_3^{\frac{1}{2}}}$.	$\frac{k_2}{k_3^{\frac{1}{2}}}$.
248...	17,83	145,2	30	62,14	41,79	228,80	2,63	0,2829
248...	17,36	–	30	48,75	31,02	143,31	2,54	0,2805
260...	17,67	–	30	96,75	47,70	220,33	3,09	0,4490
260...	17,83	–	30	101	61,90	242,03	3,8	0,4470
271,5.	18,76	–	30	126,46	72,83	255,90	4,13	0,5446
283...	17,75	170	30	261,39	91,92	292,35	5,14	0,8960
294...	18,17	145,2	30	252,92	132,51	372,62	6,43	0,9023
302...	17,98	–	30	300,05	139,70	329,08	7,70	1,1390

Les droites obtenues en représentant les valeurs expérimentales $\log(k_2/k_3^{1/2})$ et $\log(k_9/k_3^{1/2})$ en fonction de 1/T, ont des pentes qui correspondent aux différences d'énergie d'activation

$$E_2 - \frac{1}{2}E_3 = 17,4 \pm 1 \quad \text{kcal/mole},$$

$$E_9 - \frac{1}{2}E_3 = 11,3 \pm 0,5 \text{ kcal/mole}.$$

La valeur de $E_2 - (1/2)E_3$ est approximativement la même que celle obtenue dans le cas où la photolyse est effectuée sans hydrogène [1].

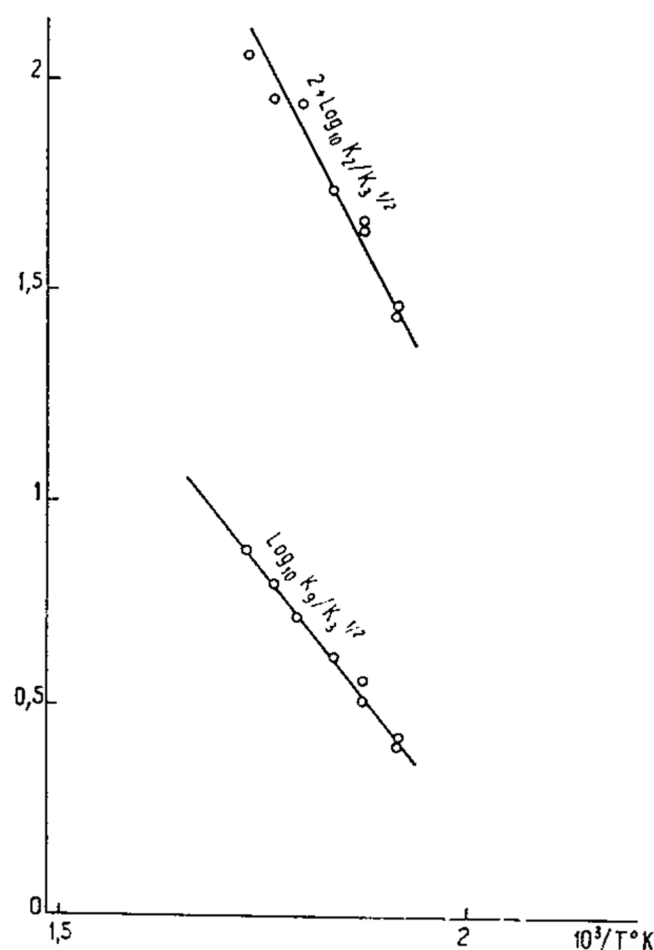
H. W. Melville, J. C. Robb et R. C. Tutton [3] ont mesuré la constante de vitesse de recombinaison des radicaux $CCl_3^{\cdot}$ en phase liquide. Ils obtiennent $k_3 = 0{,}05.10^9$ l.mole^{-1}.s^{-1}, dans le cas de deux solvants, le cyclohexène et le vinylacétate. En adoptant cette même valeur pour la phase gazeuse, ce qui est généralement admis pour les réactions bimoléculaires [4], on peut calculer k_2 et k_9.

Le facteur préexponentiel ainsi obtenu pour la réaction (9) peut être comparé au facteur préexponentiel calculé d'après la théorie absolue des vitesses de réaction, et aux facteurs préexponentiels expérimentaux et calculés des réactions $H + H_2$, $CH_3 + H_2$ et $CF_3 + H_2$ ([5]).

	Facteur A (400°K) calculé.	Facteur A (400°K) observé.	E_a (kcal/mole).
$H + H_2$	$6,0.10^{13}$	$5,4.10^{13}$	–
$CH_3 + H_2$	$1,9.10^{12}$	$1,6.10^{12}$	$10,0 \pm 0,5$
$CF_3 + H_2$	$3,8.10^{11}$	$3,0.10^{11}$	8,8
		$7,2.10^{11}$ (*)	$9,5 \pm 0,7$
	Facteur A (521°K).		
$CCl_3 + H_2$	$1,3.10^{11}$	$3,7.10^{10}$	$11,3 \pm 0,5$

(*) Cette valeur de A est calculée à partir de la valeur E = 9,5 kcal/mole déterminée par P. B. Ayscough et J. C. Polanyi ([5]).

La décroissance du facteur A, prévue par la théorie pour la série des réactions envisagées, est confirmée pour cette dernière réaction. Compte tenu, d'une part des approximations concernant la structure du complexe de transition, et d'autre part de la valeur incertaine de k_3, l'accord entre les valeurs calculée et observée de A peut être considéré comme satisfaisant.



L'énergie d'activation de $11,3 \pm 0,5$ kcal/mole est de l'ordre de grandeur attendu. La décroissance observée pour les énergies d'activation des réactions de radicaux $CCl_3^{\cdot}$, $CH_3^{\cdot}$ et $CF_3^{\cdot}$ avec H_2 peut être attribuée à la décroissance des forces de répulsion dans la série envisagée. On peut remarquer le parallélisme entre la croissance des énergies de dissociation des liaisons CCl_3—H, CH_3—H, CF_3—H et la décroissance des forces de répulsion correspondantes.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) S. HAUTECLOQUE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2601.

(2) J. H. SULLIVAN et NORMAN DAVIDSON, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 143.

(3) H. W. MELVILLE, J. C. ROBB et R. C. TUTTON, *Disc. Faraday Soc.*, 14, 1953, p. 150.

(4) S. W. BENSON, *The foundations of chemical kinetics*, Mc Graw Hill Book Company, New York, 1960, p. 507.

(5) P. B. AYSCOUGH et J. C. POLANYI, *Trans. Faraday Soc.*, 1956, p. 960.

(*Laboratoire de Chimie physique*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

SPECTROCHIMIE. — *Sur les émissions de* PN *et* PO *dans les réactions de* PCl_3 *et* PCl_5 *avec l'azote atomique.* Note (*) de MM. **Henri Guenebaut**, **Bernard Pascat**, **Claude Couet** et **Louis Marsigny**, présentée par M. Georges Champetier.

PCl_3 et PCl_5 donnent avec l'azote atomique une luminescence gris violet; l'analyse spectrale de $PCl_3 + N$ permet de préciser et d'étendre des observations récentes sur le radical $PN(^1\Pi - {}^1\Sigma^+)$; des caractéristiques nouvelles de $PO(^2\Sigma - {}^2\Pi)$ semblent également pouvoir être signalées.

Les réactions ont été réalisées dans les conditions expérimentales habituelles [1]; l'azote actif a été produit par action d'une décharge haute fréquence (2 450 Mc/s, 200 W).

Observations générales. — L'introduction de PCl_3 dans la chambre à réaction entraîne une diminution de volume du dard orangé de l'azote autour duquel apparaît un panache gris violet; la luminescence de ce panache se prolongeant d'ailleurs bien au-delà de l'extrémité visible du dard. Un produit transparent, d'aspect gélifié, soluble dans l'eau, se dépose sur les parois de la chambre à réaction. Aucun dépôt coloré n'est observé dans le piège.

Avec PCl_5, entraîné par un courant d'argon, la flamme apparaît plus nettement violette qu'avec PCl_3.

Signalons enfin qu'avec l'hydrogène atomique, ces composés donnent lieu à une luminescence bleue et à un dépôt marron foncé, très abondant sur les parois de la chambre et dans le piège.

Observations spectroscopiques. — Elles n'ont été réalisées qu'avec PCl_3 et dans les conditions suivantes : dispersion de 8 Å/mm à 2 500 Å, 17 Å/mm à 3 000 Å, plaque Kodak 0*a*0, fente 20 μ, pose 80 h, focalisation au voisinage de l'extrémité du dard de l'azote.

En dehors des émissions de N_2^+, N_2 (2e système positif), de quelques faibles bandes de NO, et PO (système γ), on note : l'absence de OH, un groupe de bandes à structure complexe se localisant de 4150 Å à la limite supérieure de sensibilité des plaques utilisées, des émissions étendues de $PN(^1\Pi - {}^1\Sigma^+)$ et PO (système β).

$PN(^1\Pi - {}^1\Sigma^+)$. — Le système est représenté sur les spectres *a*, *b*, *c*, *d*, où les différentes séquences sont clairement mises en évidence.

En dehors des données antérieures de Herzberg [2], Gosh et Datta [3], on y retrouve : l'ensemble des nouvelles bandes (simple astérisque) récemment mises en évidence par deux d'entre nous dans la réaction de $PH_3 + N$ [4]; généralement, cependant, les conditions expérimentales nous permettent ici de les caractériser d'une manière plus précise, de lever quelques incertitudes notamment en ce qui concerne les bandes (0,3 et 6,8) (2,6 et 8,11) apparaissant nettement séparées sous la dispersion utilisée,

de mettre en évidence un certain nombre d'autres bandes (double astérisque) non encore signalées. Toutefois, certaines bandes, étant donné leur faible intensité ou la proximité d'émissions parasites attribuables à NO, PO ou N_2, sont données avec une certaine réserve (?).

Toutes ces nouvelles transitions vibrationnelles, dont les caractéristiques (têtes R) sont regroupées sur le tableau I sont normalement dégradées vers le rouge; elles possèdent une structure à double tête caractéristique de PN et se classent convenablement dans le schéma vibrationnel des têtes R, établi sur la base des données initiales de Herzberg et linéairement extrapolé. La répartition de leurs intensités évaluées visuellement semble, en outre, conforme au principe de Franck-Condon.

Ces observations nous permettent de caractériser les $\Delta G'_{(v'+1/2)}$ pour $v' = 7$, 8, 9, les $\Delta G''_{(v''+1/2)}$ pour $v'' = 8$, 10, 11; elles semblent montrer que, jusqu'à $v' = 14$ et $v'' = 16$, la convergence des niveaux de vibration dans les états $^1\Pi$ et $^1\Sigma^+$ respectivement, demeure sensiblement linéaire; l'extrapolation linéaire de Birge et Sponer nous conduit, par suite, pour l'énergie de dissociation D_0 de ces deux états, à des valeurs respectives de 5,11 et 7,63 eV voisines de celles obtenues par Herzberg; une estimation plus proche de la réalité peut être obtenue pour cette dernière valeur en la considérant comme la différence

$$[\nu_{00} + D_0^{1\Pi}] - [P(^2D) + N(^2D)] - [P(^4S) + N(^4S)];$$

on aboutit alors à un $D_0^{1\Sigma^+}$ de 6,25 eV.

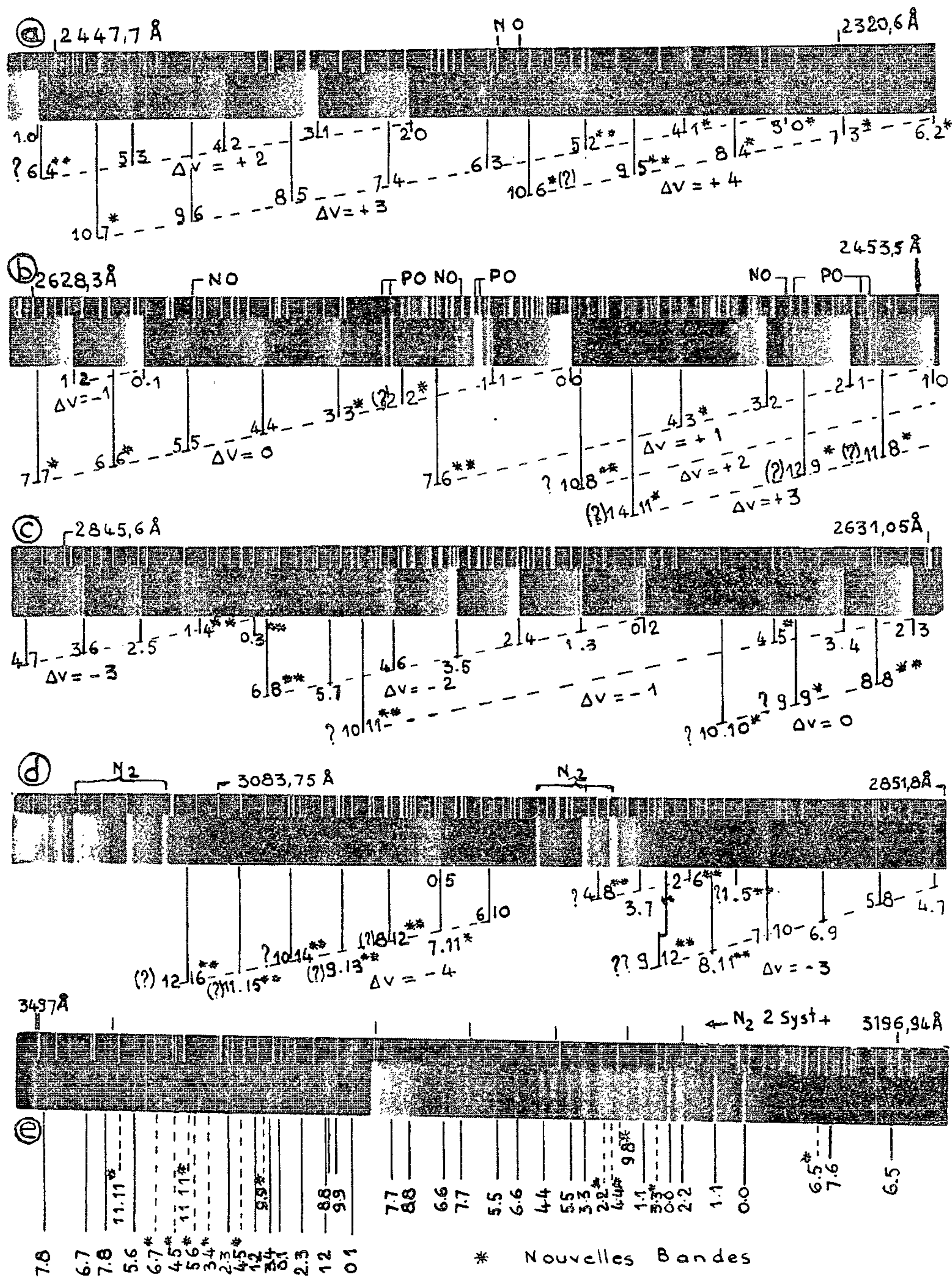
PO ($^2\Sigma$ — $^2\Pi a$). — Ce système (spectre *e*) se localise entre 3 198 et 3 498 Å; on y retrouve la plupart des émissions caractérisées récemment

TABLEAU I.

λ_{air} (en Å).	ν (en cm⁻¹).	v', v''.	λ_{air} (en Å).	ν (en cm⁻¹).	v', v''.	λ_{air} (en Å).	ν (en cm⁻¹).	v', v''.
	$v' - v'' = +4$.			$v' - v'' = +1$.			$v' - v'' = -3$.	
2 304,70	43 375,6	6,2*	2 496,5	40 043	4,3*	2 794,25	35 777	0,3**
2 320,25	43 085,7	7,3*	2 544,85 ?	39 283	7,6**	2 809,1	35 588	1,4**
2 337,10	42 775,3	8,4*		$v' - v'' = 0$.		2 921,5	34 218,5	8,11**
2 352,6	42 493,3	9,5**	2 549	39 231	2,2*	2 935,1 ??	34 026,8	9,12**
2 369,9 ?	42 183	10,6*	2 563,4	38 999	3,3*		$v' - v'' = -4$.	
	$v' - v'' = +3$.		2 611,15	38 286	6,6*	2 913,8 ?	34 309,4	1,5**
2 328,9	42 926,4	3,0*	2 627,6	38 046,5	7,7*	2 928,3	34 139,6	2,6**
2 344,3	42 643,4	4,1*	2 644	37 799	8,8**	2 943,55	33 963	3,7**
2 359,8	42 363,5	5,2**	2 662,1 ?	37 553,5	9,9*	2 957,3 ?	33 804	4,8**
2 440,3	40 965,1	10,7*	2 678 ?	37 330	10,10*	3 007,6	33 293,3	7,11* ou 0,5*
2 458 ?	40 636	11,8*		$v' - v'' = -1$.		3 025,1 ?	33 047,1	8,12**
2 474,8 ?	40 395	12,9*	2 666,4	37 492	4,5*	3 041,3 ?	32 874,3	9,13**
2 507,7 ?	39 864	14,11*	2 765,8 ?	36 155	10,11**	3 059 ?	32 680	10,14**
	$v' - v'' = +2$.			$v' - v'' = -2$.		3 075,5 ?	32 504	11,15**
2 449 ?	40 833	6,4*	2 791	35 818,5	6,8**	3 092,93 ?	32 331	12,16**
2 515,75	39 737,6	10,8*						

par Dressler ([5]) et Singh ([6]) et attribuées aux séquences 0, + 1, — 1 des deux sous-systèmes ($^2\Sigma$—$^2\Pi$ 1/2) et ($^2\Sigma$—$^2\Pi$ 3/2).

Toutefois, parmi les autres bandes observées, certaines semblent pouvoir être rattachées aux mêmes séquences : *Séquence* + 1 : (6,5) à 3 221 Å, (9,8)



à 3 286 Å. *Séquence* 0 : (3,3) à 3 274 Å, (4,4) à 3 288,5 Å, (2,2) à 3 290 Å, (9,9) à 3 412 Å, (11,11) à 3 438 et 3 464 Å. *Séquence* — 1 : (4,5) à 3 420 Å, (3,4) à 3 433 Å, (5,6) à 3 435 Å, (4,5) à 3 445 Å, (6,7) à 3 452 Å. A noter

que ces émissions sont également présentes dans le système correspondant de PO, excité en soumettant (PH_3, A) à l'onde de choc; on observe alors, en outre, vers les grandes longueurs d'onde des bandes de la séquence — 2.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) H. GUENEBAUT et B. PASCAT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 677.
(2) J. CURRY, L. HERZBERG et G. HERZBERG, *Z. Physik*, 86, 1933, p. 348-366.
(3) P. N. GOSH et A. C. DATTA, *Z. Physik*, 87, 1934, p. 500-504.
(4) H. GUENEBAUT et B. PASCAT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2850.
(5) K. DRESSLER, *Helv. Phys. Acta*, 28, 1955, p. 563.
(6) N. L. SINGH, *Can. J. Phys.*, 37, 1959, p. 136.

(Laboratoire de Chimie générale II,
Faculté des Sciences de Reims, 26, rue Simon, Reims, Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une interprétation de l'influence exercée par les éléments étrangers sur la recristallisation de l'aluminium de haute pureté.* Note (*) de Mlle **Colette Frois** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans de précédentes publications [(1), (2), (3)], nous avons montré que la recristallisation de l'aluminium purifié par zone fondue était fortement retardée par l'addition de petites quantités de cuivre (1), de magnésium (2) et d'argent (3). Nous nous proposons de comparer l'ensemble de nos résultats avec une interprétation théorique de la migration des joints de grains en présence d'impuretés, proposée par Lücke et Detert (4).

Ces auteurs admettent que les atomes étrangers en solution solide tendent à se concentrer aux joints de grains, dont ils retardent la migration. La figure 1 donne l'allure générale de la variation de la vitesse de migration en fonction de la température : les courbes C_1 à C_5 correspondent à des concentrations croissantes en élément étranger. Si l'on abaisse suffisamment la concentration, la force motrice peut devenir supérieure à la force retardatrice maximale exercée par les impuretés. Le joint se trouve libéré et se déplace avec une vitesse sensiblement égale à celle qu'il aurait dans un métal parfaitement pur (courbe « métal pur » de la figure 1). Il est ainsi possible de définir en fonction de la température la vitesse maximale que pourra atteindre le joint avant d'être libéré (courbe en trait interrompu de la figure 1). On peut distinguer trois cas, suivant la position du point d'intersection A de la courbe de vitesse maximale avec la courbe correspondant au métal pur, par rapport au domaine des vitesses de croissance des cristaux, mesurées dans nos expériences.

— A est au-dessus du domaine observable (*fig.* 1). A une température assez basse T_1, on obtient pour toute concentration inférieure à C_2 la même vitesse de croissance et la même énergie d'activation que pour le métal pur alors que pour les concentrations supérieures à C_2, la vitesse est trop faible pour être mesurée. En élevant la température en T_2, on pourra obtenir la recristallisation, mais avec une énergie d'activation plus forte et une vitesse dépendant de la concentration. Qualitativement, ce schéma correspond bien avec les observations faites avec les alliages contenant du cuivre et du magnésium (2), dans lesquels il existe une discontinuité de la vitesse de croissance entre les domaines des faibles et des fortes concentrations (*fig.* 3).

— A est au-dessous du domaine observable (*fig.* 2). A une température T_1, la vitesse de croissance est celle du métal pur pour toute concentration inférieure à C_3. Pour des concentrations supérieures, il se produit une diminution progressive de la vitesse lorsque la concentration croît.

En ce qui concerne l'énergie d'activation, les courbes telles que C_2 ou C_3, formées de deux segments, pourront être assimilées à une seule droite de pente intermédiaire. Il y aura donc apparemment une augmentation progressive de l'énergie d'activation avec la concentration. Cette description concorde bien avec nos observations sur les alliages contenant de l'argent (3).

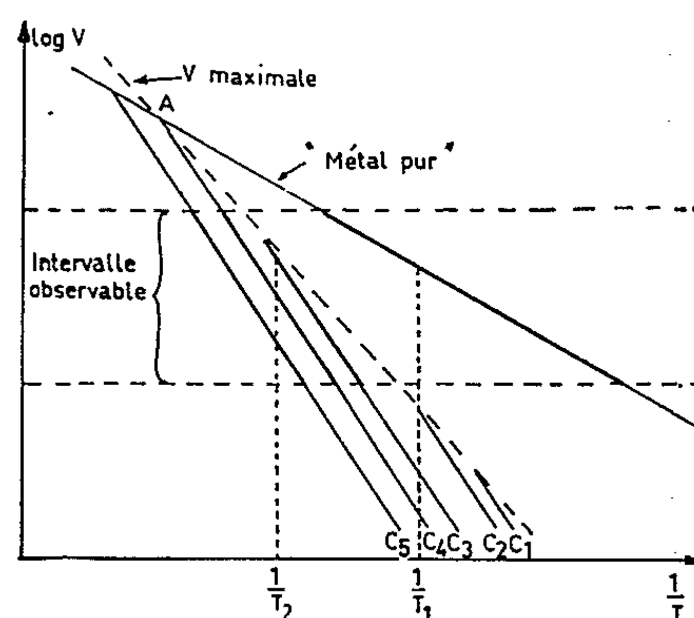


Fig. 1.

— A est dans le domaine observable, On aura un cas intermédiaire entre les deux précédents, avec une discontinuité pour les faibles concentrations, puis une variation continue de la vitesse pour les concentrations plus élevées.

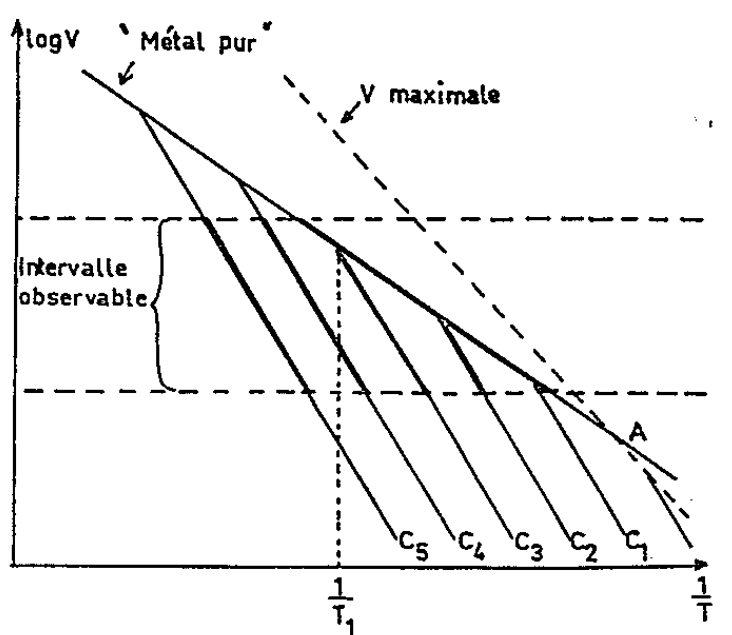


Fig. 2.

Outre l'allure générale du phénomène, un certain nombre de conséquences de la théorie de Lücke et Detert peuvent être comparées quantitativement avec nos résultats expérimentaux :

1. *Domaines des fortes concentrations* (*croissance retardée par l'élément d'addition*). — L'expression de la vitesse de croissance est ici de la forme

$$v = \frac{A}{c} e^{-\frac{Q_D + V}{kT}},$$

où

c, concentration en élément étranger; Q_D, énergie d'activation de diffusion

en volume de l'élément étranger dans le métal solvant; V, énergie d'interaction entre les atomes de l'élément étranger et le joint de grain.

Le tableau I donne les valeurs mesurées et calculées de l'énergie d'activation de la croissance [V a été calculé par la méthode de Mc Lean ([5])].

TABLEAU I.

Élément d'addition.	Q_D (cal/at-g).	V (cal/at-g).	ΔH de croissance calculée Q_D + V.	ΔH de croissance mesurée.
Cuivre	31 120 ([7])	2 280	33 400	33 000
Magnésium	26 100 ([8]) à 38 000 ([9])	1 200	27 300 à 39 200	37 000
Argent	28 500 ([10])	0,6	28 500	> 25 000

L'accord est assez satisfaisant, compte tenu de la grande dispersion des valeurs de Q_D pour le magnésium. Dans le cas de l'argent, la valeur mesurée est une limite inférieure, car il n'est pas certain que, pour l'alliage le plus concentré étudié, l'énergie d'activation ait atteint sa valeur

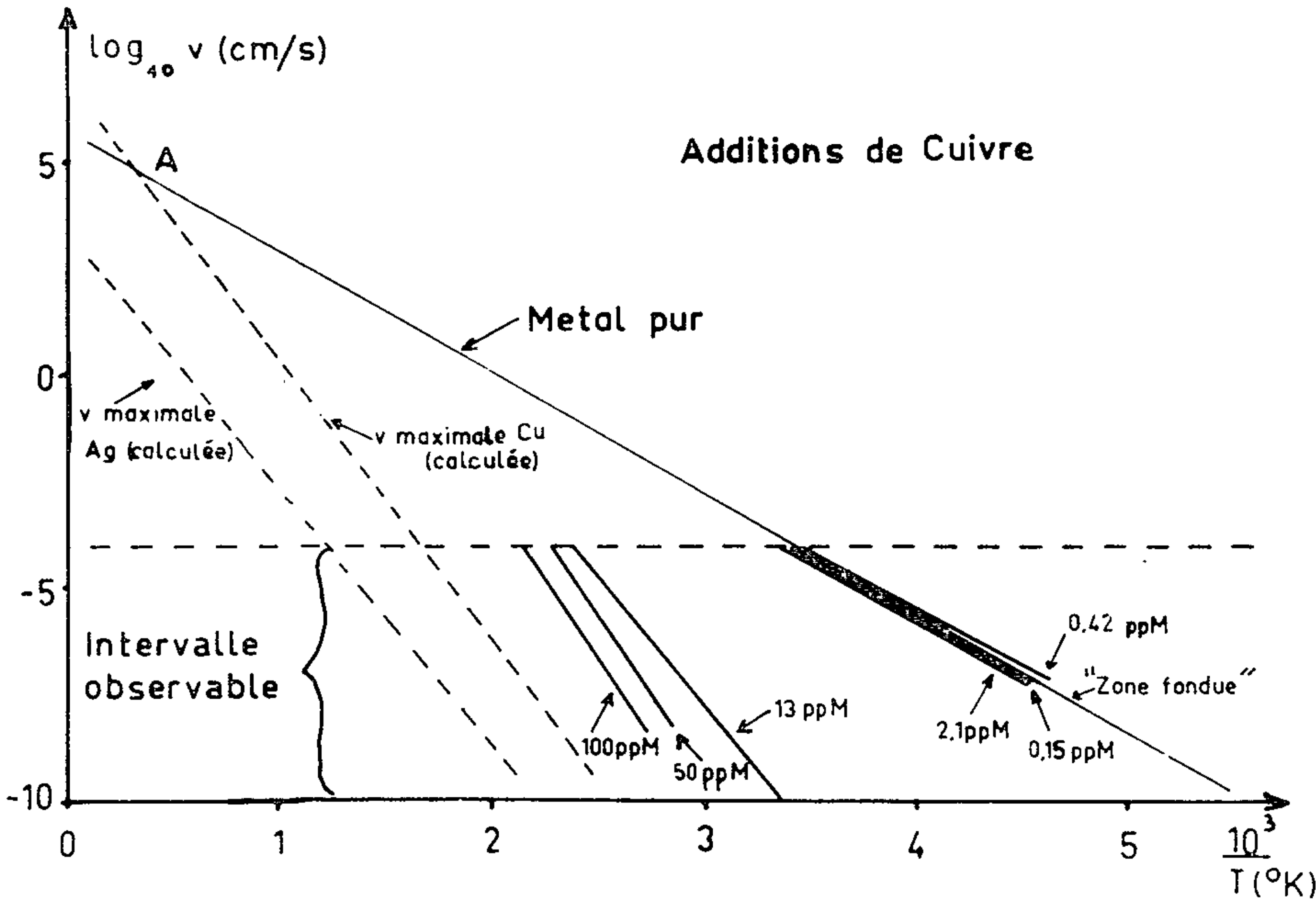


Fig. 3.

maximale. Par ailleurs, la vitesse devrait être proportionnelle à $1/c$. On observe bien une telle loi pour les additions de magnésium. Par contre, la vitesse est proportionnelle à $1/c^{1,9}$ dans le cas du cuivre, ce qui peut s'expliquer par l'existence d'un phénomène de restauration qui, dans ces alliages, précède et accompagne la recristallisation ([6]).

2. *Concentration critique.* — La concentration au-dessous de laquelle l'effet des impuretés n'est plus sensible est donnée, dans le cas d'une

transition discontinue (*fig.* 1) par une expression de la forme

$$C = \frac{B}{V} e^{-\frac{V}{kT}},$$

où V est l'énergie d'interaction entre les atomes étrangers et le joint de grain. En adoptant pour V les valeurs du tableau I, la concentration critique devrait augmenter d'un facteur 1,6 pour les additions de magnésium et 2,4 pour celles de cuivre, entre — 38 et + 14°C. Expérimentalement, la détermination de ce rapport est peu précise, mais conduit bien à des valeurs comprises entre 1 et 2. En ce qui concerne la nature de l'élément étranger, la théorie prévoit une concentration critique 12 fois plus forte pour le magnésium que pour le cuivre, ce qui est en bon accord avec le rapport voisin de 15 observé dans nos essais.

3. *Transition entre le domaine des faibles et des fortes concentrations.* — La figure 3 donne la courbe de vitesse maximale de migration calculée dans le cas du cuivre, ainsi que les droites expérimentales de vitesse de croissance. On voit que ces droites, correspondant à la croissance ralentie par les impuretés, se placent toutes dans une région où une telle croissance ne devrait pas exister c'est-à-dire au-dessus de « V maximale Cu ». En ce qui concerne les alliages d'argent, pour interpréter la transition continue entre le domaine des faibles et des fortes concentrations, il faudrait que le point d'intersection A soit au-dessous de l'intervalle des vitesses observables, c'est-à-dire que la droite « V maximale Ag » se place au-dessus de « V maximale Cu ». Ici, le désaccord est encore plus grand que dans le cas du cuivre.

En conclusion, nos expériences sur la recristallisation de l'aluminium fortement écroui montrent que la théorie de Lücke et Detert permet de tracer de façon qualitative le schéma général de l'influence des éléments étrangers. Quantitativement, elle rend assez bien compte des données mettant en jeu des variations relatives de vitesse, mais elle conduit à un désaccord avec les données expérimentales lorsqu'il s'agit de calculer des vitesses absolues. En particulier, elle ne permet pas de prévoir le type d'influence d'une impureté donnée, d'après les valeurs numériques de la vitesse de diffusion de cet élément dans le métal solvant, et de son énergie d'interaction avec les joints de grains.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 265.
(2) C. FROIS et O. DIMITROV, *Mem. Sc. Rev. Met.*, 59, 1962, p. 643.
(3) C. FROIS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5137.
(4) K. LUCKE et K. DETERT, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 628.
(5) D. MC LEAN, *Grain Boundaries in metals*, Clarendon Press, 1957, p. 124.
(6) C. MESSAGER et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1847.
(7) J. D. MURPHY, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 563.
(8) H. BUCKLE, *Z. Elektrochem.*, 49, 1943, p. 789.
(9) BRICK et A. PHILLIPS, *Trans. A. I. M. E.*, 124, 1937, p. 331.
(10) T. HEUMANN et S. DITTRICH, *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 138.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'emploi de la solution méthylique d'hydroxyde de baryum* Ba $(OH)_2$ *comme réactif saponifiant.* Note (*) de MM. **Émile André** et **Jacques Henry**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'un de nous a montré dans de précédentes recherches (1) que la saponification des corps gras pratiquée en faisant agir sur eux la potasse dissoute dans l'alcool, n'est pas une réaction aussi simple qu'on le croit et qu'elle n'a pas la valeur stricte qu'on lui attribue généralement. L'alcool n'est pas seulement un dissolvant, il intervient comme participant dans les transformations chimiques dont la saponification est le résultat. Il se forme d'abord des esters éthyliques qui sont ensuite saponifiés progressivement si la quantité d'alcali mise en œuvre est suffisante. On admet comme une vérité évidente que la réaction est totale et qu'aucun reste d'ester n'existe plus lorsque le réactif a exercé son action pendant une durée assez longue.

Nous croyons que ce n'est là qu'une vérité approchée. Chacun peut s'en donner la preuve en pratiquant le même essai à quelques jours d'intervalle. On constatera que les résultats ne sont pas rigoureusement concordants et qu'il peut exister entre eux des différences de l'ordre de grandeur de cinq à six unités (parfois même davantage).

Les chimistes organiciens considèrent que les alcools correspondent par leur formule générale R—OH aux hydroxydes métalliques M—OH. Sans doute, ces composés sont neutres aux réactifs colorés, mais ils sont capables de remplacer l'hydrogène salifiable des acides et de les neutraliser en perdant de l'eau comme le font les oxydes basiques. Il est donc logique de concevoir que l'action sur les glycérides d'une solution alcoolique de potasse dissoute dans une grande masse d'alcool (concentration N/2) peut ne pas être une réaction complète et que son terme est susceptible de varier dans des limites difficiles à préciser. S'il en est ainsi, on peut concevoir que tous les alcools ne sont pas également « basiques ». Il est bien connu que l'alcool méthylique, contenant de la potasse en solution, possède une force saponifiante inférieure à celle de la solution éthylique. Il faut maintenir l'ébullition beaucoup plus longtemps pour obtenir un résultat aussi élevé que par la méthode habituelle; encore arrive-t-il très souvent qu'on obtienne une valeur plus faible. N'est-on pas autorisé à conclure que l'alcool méthylique est plus « basique » que l'alcool éthylique ? (2).

En 1823 (3) Chevreul a entrepris des recherches sur « l'action de plusieurs bases salifiables sur la graisse de porc ». Il expose d'abord le résultat des expériences qu'il fit avec la soude et conclut que « cette base saponifie la graisse de la même manière que la potasse. Il passe ensuite à l'étude de l'hydroxyde de baryum et dit : « On a fait fondre parties égales de graisse et de baryte hydratée; lorsque le mélange a été bien fait, on a ajouté six parties d'eau et l'on a fait bouillir pendant 12 h en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évaporait ». Il termine en disant : « il résulte de

ces faits que la graisse acide (lisez les acides gras) obtenue après saponification par la baryte, était absolument semblable à celle qu'on obtient après saponification par la potasse ou la soude ».

La baryte est à peine soluble dans l'alcool à 95° qui n'en dissout que des traces 0,42 g/l. Fait digne de remarque, on ne connaît qu'un seul solvant organique qui la dissolve en quantité appréciable. Un heureux concours de circonstances fait que ce solvant est l'alcool méthylique. Bien que les raisons de cette particularité nous échappent, elle nous a permis de vérifier la réalité de l'hypothèse supposant que la réaction des solutions méthylique ou éthylique de potasse n'est point rigoureusement tranchée et se termine par un équilibre entre l'alcool utilisé comme solvant, les savons et l'alcali. Nous avons estimé que si les savons qui prennent naissance étaient insolubles, et c'est le cas pour les savons de baryte, l'équilibre envisagé ne pourrait s'établir et que la réaction s'effectuerait jusqu'à son terme.

Pour vérifier dans quelle mesure cette conclusion concorde avec les faits, nous avons déterminé quelques indices de saponification en employant : 1° la solution méthylique N/2 de potasse; 2° la solution éthylique N/2 de potasse et 3° la solution méthylique N/2 de baryte. La préparation de cette dernière solution ne présente aucune difficulté particulière; elle sera exposée en détails dans un autre recueil. Pour déterminer les indices de saponification barytiques, nous avons opéré exactement comme avec les solutions méthylique ou éthylique de potasse. Afin de rendre les comparaisons plus faciles, nous avons exprimé en potasse les indices « méthyl-baryte ». Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

	Réactifs employés.		
Huiles essayées.	Potasse méthylique.	Potasse éthylique.	Baryte méthylique.
Palme	198,6	201,1	205,0
Arachide	191,1	193,4	194,9
Ricin	182,3	183,6	185,6
Coprah	260,3	262,0	262,0

Nota. — Les nombres ci-dessus représentent la valeur moyenne obtenue en effectuant quatre déterminations différentes par groupe de deux.

Les résultats qui figurent dans ce tableau cadrent d'une manière satisfaisante avec nos prévisions, mais ils sont encore trop peu nombreux pour permettre des généralisations qui leur donneraient une portée trop grande; nous les publions à titre de prise de date.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) *Oléagineux*, 1, 1946, p. 13-18 et 68-72.

(2) *Oléagineux*, 3, 1948, p. 525-532 et *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5e série, 14, 1947, p. 725-729.

(3) E. CHEVREUL, *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, Levrault, Paris, 1823, p. 357-359.

(*École Pratique des Hautes Études,*
2e *Section, Laboratoire des Oléagineux.*
11, *square Pétraque Paris,* 16e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination semi-quantitative de l'étain non exprimé dans les matériaux silicatés par chromatographie sur papier.* Note (*) de M. **Henri Agrinier**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étain (Sn^{4+}), sous forme de fluorure, est séparé par un solvant composé d'acétone, d'alcool butylique, d'eau, d'eau oxygénée et d'acide chlorhydrique, puis révélé par la galléine et l'hématoxyline. L'application de cette méthode de dosage à la détermination de l'étain non exprimé dans les matériaux silicatés permet d'évaluer jusqu'à 2.10^{-6} de cet élément.

De nombreux auteurs ont déjà étudié la séparation de l'étain par chromatographie sur papier [(1), (2), (3)]. Le solvant utilisé est en général du butanol contenant des quantités variables d'acide chlorhydrique, et les éléments à séparer sont sous forme de chlorures. Cette dernière condition pose des problèmes pratiques lors de la mise en solution des matériaux en raison de la volatilité du tétrachlorure d'étain, et, de plus, certains éléments, comme le fer par exemple, interfèrent considérablement au cours de la séparation.

Nos essais nous ont permis de constater qu'il était possible de remédier à ces inconvénients en effectuant la séparation avec des éléments sous forme de fluorures. Nous avons mis au point une formule de solvant permettant de séparer l'étain des autres éléments en un temps relativement court (30 à 45 mn). Le solvant utilisé est composé d'acétone, de butanol, d'eau, d'eau oxygénée et d'acide chlorhydrique. Après la séparation l'étain est révélé par la galléine et l'hématoxyline [(4), (5)].

Dans le tableau I, nous donnons la valeur des R_f ainsi que les colorations obtenues avec quelques éléments.

Tableau I.

Éléments.	R_f.	Couleur (galléine + hématoxyline).
Ti	0,18	Néant
Pb	0,25	»
Cu	0,30	»
Ga	0,35	»
Fe-Mn	0,37	Gris vert; disparaît rapidement
Ge	0,50	Mauve rosé
In-Sb	0,57	Néant
Nb	0,70	Rose violacé; disparaît rapidement
Sn	0,75	Rose violacé
Bi	0,80	Violet; disparaît rapidement
Mo-W	0,80	Gris bleu; disparaît rapidement
Ta	0,85	Rose pâle; disparaît rapidement

Solvant : Acétone R. P., 40 ml; butanol normal pur, 35 ml; eau, 20 ml; eau oxygénée 110 V, 5 ml; acide chlorhydrique R. P., 1,5 ml.

Réactifs : Solution de galléine à 0,1 % dans l'éthanol; solution à 0,1 % d'hématoxyline dans un mélange d'eau et d'éthanol 1/1 (volume à volume).

Les éléments sont sous forme de fluorures en milieu fluorhydrique 1/10. Les gouttes sont séchées 5 mn dans un courant d'air froid avant la séparation.

Remarques : Nous utilisons également ce solvant pour la séparation du germanium.

2. La présence d'eau oxygénée dans le solvant a pour but d'empêcher la formation de réactions colorées entre certains éléments et les réactifs utilisés. C'est ainsi que la réaction des éléments suivants est inhibée : Nb, Mo, W et Bi.

3. L'hématoxyline intensifie la coloration de l'étain obtenue avant la galléine et l'on passe du rose au violet.

Les colorations obtenues avec l'étain sont stables et peuvent se conserver plusieurs mois.

Essais pratiques et résultats. — Nos essais pratiques ont été effectués sur divers matériaux silicatés (roches et minéraux).

Il existe une méthode de détermination de l'étain dans les roches silicatées utilisée en géochimie [(4), (6)] et basée sur l'attaque de la cassitérite par l'iodure d'ammonium (6). Le dosage s'effectue ensuite par colorimétrie à la galléine [(4), (6)] ou au dithiol (7).

Cette méthode donne de très bons résultats si, dans la roche, l'étain est exprimé sous forme de cassitérite (SnO_2). Par contre, elle ne permet pas de doser l'étain non exprimé qui peut se trouver dans les silicates, car le mode de mise en solution utilisé est insuffisant pour détruire leurs réseaux. C'est ainsi par exemple, que dans certains granites ne contenant pas d'étain exprimé (analyses 6, 7 et 8), les résultats colorimétriques obtenus après attaque du matériau par l'iodure d'ammonium sont nettement inférieurs aux résultats obtenus par analyse chromatographique et spectrographique.

TABLEAU II.

Matériaux.	Provenance.	Chromato. ($\times 10^{-6}$).	Spectro. ($\times 10^{-6}$).	Colorimétrie.
1. Phlogopite.....	Amélie (Virginie, U. S. A.).	250	280	Galléine
2. Muscovite......	Mas barbu (près Bessines, Haute-Vienne)	300	320	Résultats B. R. G. M.
3. Granite........	Maillet-de-Montagne	20	18	–
4. »	La Trémine (Vosges)	20	20	–
5. »	Grury (Saône-et-Loire)	10	12	–
6. Sol granitique...	Finistère	20	20	$2,5.10^{-6}$
7. » » ...	»	40	42	7,5 »
8. » » ...	»	35	39	12 »

Nous décrirons rapidement le mode d'attaque que nous utilisons. Le matériau est tout d'abord broyé (75 à 100 μ). On attaque 1 g en creuset de platine par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique

(6 et 4 ml). On amène à sec. On reprend par 10 ml d'acide fluorhydrique; on amène de nouveau à sec puis on dissout le résidu par 2 ml d'acide fluorhydrique 1/10. On centrifuge et l'on effectue la chromatographie sur la liqueur claire.

Ce mode d'attaque ne détruit pas la cassitérite.

Nous donnerons dans le tableau II quelques résultats d'analyses effectuées sur des matériaux divers.

Cette méthode de séparation et de dosage a été également appliquée à la détermination de l'étain et du germanium dans d'autres types de minéraux (sulfures et sulfosels).

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) E. et M. LEDERER, *Chromatography. A review of principles and applications*, Elsevier Publishing Company, 1953.

(2) POLLARD et MC OMIE, *Chromatographie methods of inorganic analysis*, Butterworths scientific publications, London, 1953.

(3) C. DUVAL, *Traité de Microanalyse minérale*, IV, 1957, p. 252-253, Presses scientifiques internationales.

(4) G. A. WOOD, *Determination of tin in soils* (20e *Congr. int. Geol.*, Mexico, II, 1956).

(5) H. TEICHER et L. GORDON, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 1182.

(6) R. E. STANTON, ALISON et J. MC DONALD, *Field determination of tin in geochemical soil and tream sediment surveys* (*Transactions of the Institution of mining and metallurgy*, 71, part 1, 1961-1962).

(7) B. MARTINET, *Dosage de l'étain dans les roches silicatées. Méthode spectrophotométrique au dithiol* (*Chimie analytique*, 43, no 11, 1961).

(*Laboratoire de Minéralogie,*
Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Spectrophotométrie du bichromate de potassium en milieu sulfurique et dosage colorimétrique indirect des alcools.* Note (*) de MM. **Jacques Mossé**, **Pierre Guyon** et **Marc Sallantin**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Après avoir précisé les valeurs des coefficients d'extinction du bichromate de potassium en milieu acide, on montre que la bande d'absorption au voisinage de 257 mμ est la plus avantageuse et l'on en signale l'application au dosage colorimétrique indirect de l'éthanol par oxydation sulfochromique.

Les dosages colorimétriques ou spectrophotométriques du bichromate de potassium sont de plus en plus employés, au fur et à mesure que les spectrophotomètres deviennent des instruments courants de laboratoire. De tels dosages permettent en particulier, indirectement, celui des substances oxydables par le mélange sulfochromique, telles que les alcools, par exemple, en mesurant la quantité d'ions bichromates détruits par réduction.

La présente Note a pour but de préciser les coefficients d'extinction du bichromate et les variations de densité optique rapportées à des quantités connues d'alcool, ainsi que les conditions optimales d'emploi de la colorimétrie indirecte pour le dosage des alcools.

Le bichromate de potassium présente deux bandes d'absorption dans l'ultraviolet dont les maximums se situent respectivement à 257 et 350 mμ, ainsi que l'ont signalé Cardone et Compton [1] et Englis et Wollerman [2]. Jusqu'ici la colorimétrie était toujours effectuée à 350 mμ ou à des longueurs d'onde plus élevées, probablement faute de disposer d'appareils utilisables dans l'ultraviolet. Or l'expérience montre que la bande d'absorption ayant son maximum à 257 mμ est la plus avantageuse du point de vue de la sensibilité des mesures.

Nous avons utilisé une solution standard de sulfochromique ayant la composition suivante : $Cr_2O_7K_2$, $36{,}25 . 10^{-3}$ M; SO_4H_2, 20,3 N.

Pour les mesures de densité optique sous une épaisseur de 10 mm, il est nécessaire de diluer cette solution de 100 à 1 000 fois.

La figure 1 montre le spectre obtenu au moyen d'un spectrophotomètre enregistreur Beckman DK 11 avec une telle solution entre 200 et 350 mμ, soit après simple dilution, soit après réduction partielle du sulfochromique par l'éthanol puis dilution.

En ce qui concerne le spectre du sulfochromique dilué (celui reproduit sur la figure correspond à 3,5 ml de solution standard par litre, soit à une dilution de l'ordre de 300 et par conséquent à une normalité en acide sulfurique de l'ordre de 0,07), nous avons vérifié qu'il est pratiquement identique à celui du bichromate pour de faibles normalités en acide sulfurique (inférieures à 0,1 N) ainsi que l'ont déjà signalé Englis et Wollerman [2].

Les coefficients d'extinction trouvés pour cette solution standard sont les suivants ([3]) :

Coefficient d'extinction à	Molaire.	Spécifique.
257 mμ	4 245	14,45
350 »	3 065	10,43

A 257 mμ, nous avons trouvé la même valeur pour le bichromate de potassium pur. A 350 mμ, la présence d'acide sulfurique dans les conditions du mélange standard diminue de quelques pour-cent le coefficient d'extinction du bichromate.

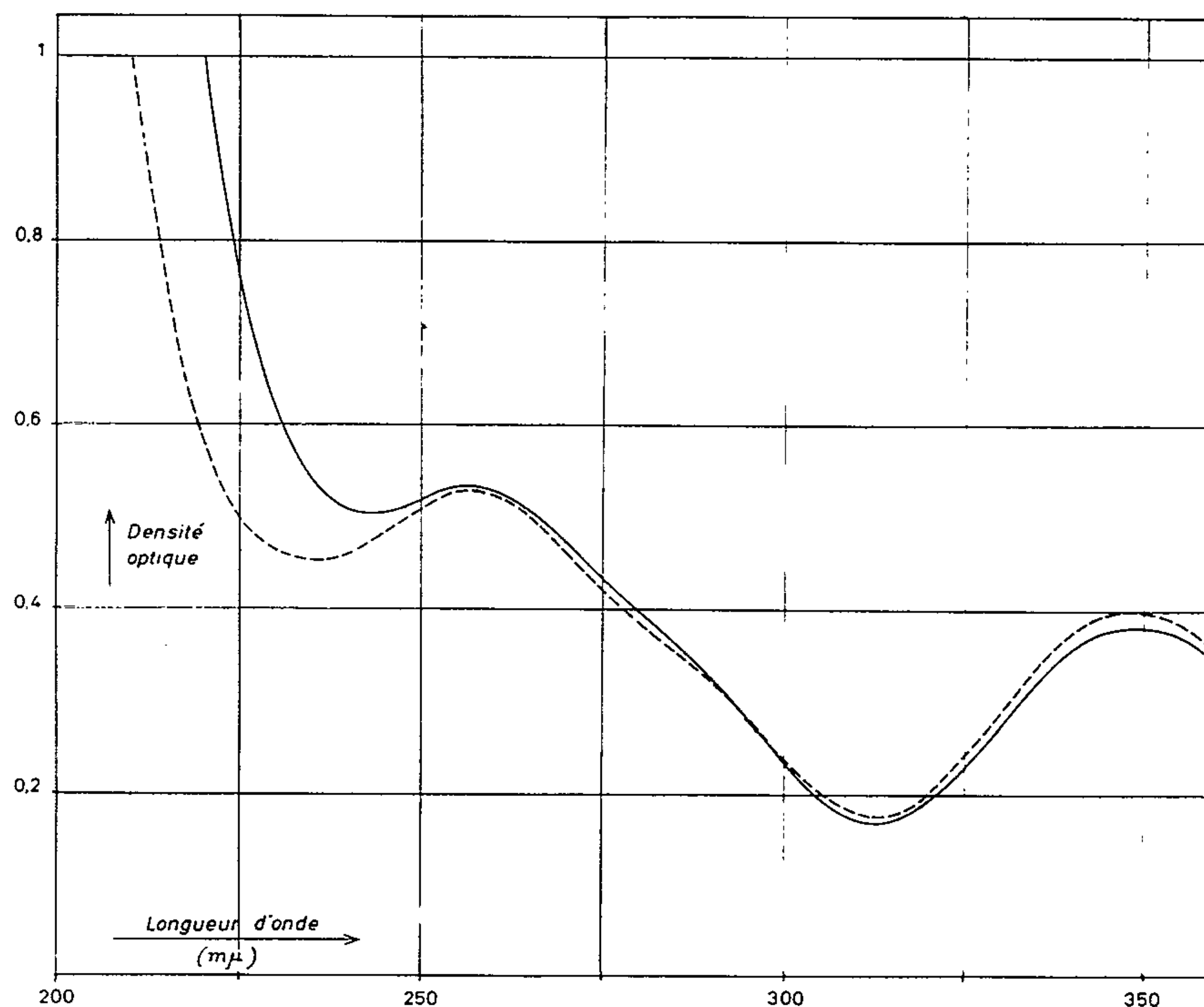


Fig. 1. — Spectres du mélange sulfochromique après simple dilution dans l'eau (en trait interrompu) et après réduction partielle par l'éthanol (en trait plein).

L'oxydation sulfochromique de l'éthanol a déjà fait l'objet d'études détaillées dues notamment à Semichon et Flanzy ([5]) et à Jaulmes et Mestres ([6]).

Les conditions d'emploi de ce mélange standard pour l'oxydation quantitative de l'éthanol sont les suivantes : 10 ml de solution standard peuvent oxyder 25 mg d'alcool. Pour 10 ml de sulfochromique qui seront dilués à 1 l après 15 à 30 mn de contact avec de l'éthanol, on peut doser des quantités absolues d'éthanol comprises entre 3 et 20 mg. La figure 2 indique la densité optique de sulfochromique dans de telles conditions (10 ml réduits par l'éthanol puis dilués à 1 l). On trouve alors une variation de densité optique de l'ordre de 0,043 par milligramme d'éthanol à 350 mμ et de 0,062 à 257 mμ.

Ainsi qu'on pouvait s'y attendre par la comparaison des coefficients d'extinction du mélange sulfochromique respectivement à 257 et 350 mμ, on voit que, pour une même quantité d'éthanol, la densité optique est plus élevée à 257 qu'à 350 mμ, et que pour la longueur d'onde inférieure, la sensibilité est environ 1,5 fois plus grande.

Les quantités d'éthanol dosables peuvent varier dans de larges limites en jouant sur la quantité de mélange sulfochromique qu'on dilue finalement une centaine de fois. D'autre part en s'arrangeant pour mesurer

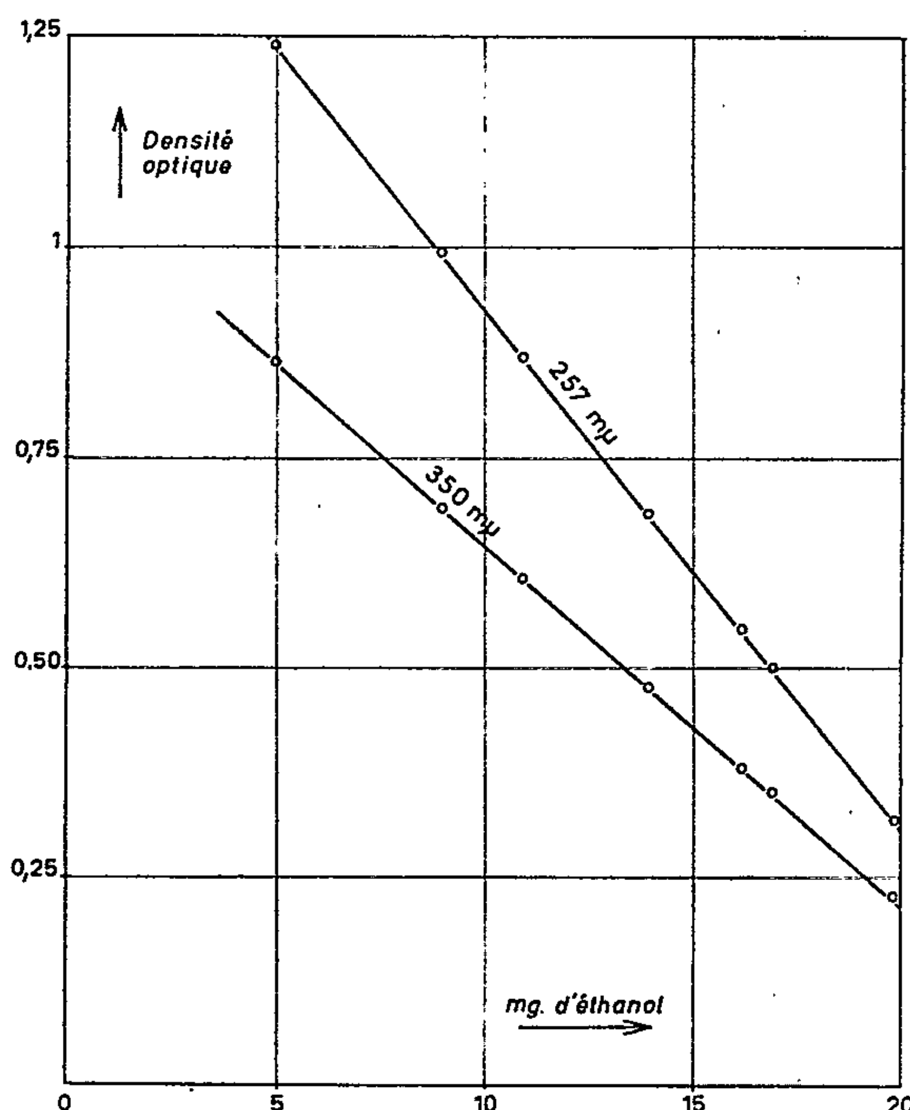


Fig. 2. — Densité optique d'un mélange sulfochromique standard (10 ml) réduit par des quantités croissantes d'éthanol (exprimées en milligrammes) et dilué à 1 l.

les densités optiques dans le domaine de précision optimale du spectrophotomètre (dans un intervalle de densité optique compris entre 0,3 et 0,7) on peut par exemple, dans les conditions d'étalonnage de la figure 2, doser environ 15 mg d'éthanol avec une erreur relative de l'ordre de 0,5 %.

(*) Séance du 24 juin 1963.
(1) M. J. CARDONE et J. COMPTON, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1903.
(2) D. T. ENGLIS et L. A. WOLLERMAN, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1983.
(3) Dans son Ouvrage sur les dosages colorimétriques, Charlot (4) indique un coefficient d'extinction molaire du bichromate de l'ordre de 1 500. Cette erreur du simple au double est probablement due à ce que l'auteur a emprunté cette valeur à Englis et Wollerman (2) qui ont publié des spectres du bichromate sans préciser qu'ils avaient de toute évidence opéré avec des cuves d'une épaisseur optique de 5 mm.
(4) G. CHARLOT, in *Dosages colorimétriques des éléments minéraux*, Masson, Paris, 1961.
(5) L. SEMICHON et M. FLANZY, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1929, p. 414.
(6) P. JAULMES et R. MESTRES, *Chim. Anal.*, 40, 1958, p. 413.

(*I. N. R. A., Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Isotherme* 100° *du système ternaire eau-oxyde de sodium-anhydride borique*. Note (*) de M. **Roger Bouaziz** et Mlle **Tanita Milman**, présentée par M. Paul Pascal.

La recherche systématique des équilibres stables a mis en évidence sept phases solides salines dont trois n'avaient pas encore été signalées : l'ezcurrite, la kernite et le monoborate dihydraté. Une phase solide, la tincalconite, signalée dans les travaux antérieurs, est entièrement métastable.

Le système ternaire H_2O-Na_2O-B_2O_3 a été étudié de 1906 à 1930 avec le tracé des isothermes 0 (1), 30 (2), 45 (3), 60 (4) et 90° (5). Cependant les phases solides ainsi identifiées ne comportent pas des borates comme la *kernite* : $2B_2O_3.Na_2O.4H_2O$, phase solide stable au-dessus de 58°,5 dans le système binaire eau-diborate de sodium (6) et l'*ezcurrite* : $5B_2O_3.2Na_2O.7H_2O$ signalée pour la première fois par Auger (7) avec une hydratation différente.

La kernite et l'ezcurrite sont toutes les deux présentes dans la nature. Le premier minerai a été découvert à Kern County en Californie par Gale (8) et Schaller (9), le second, tout récemment par Muessig et Allen (10) dans la province de Salta en Argentine.

Il y avait donc lieu de penser que les isothermes 90° et probablement 60° concernaient en partie des équilibres métastables. C'est dans le but de rechercher les équilibres stables qu'une étude détaillée de l'isotherme 100° a fait l'objet du présent travail.

La réalisation de ces équilibres s'est avérée difficile dans certaines régions du système. L'introduction de germes n'abrège pas les opérations car d'autres borates métastables se forment spontanément et ne disparaissent qu'après un temps d'agitation pouvant dépasser la semaine. En l'absence de tout germe on aboutit au même résultat à condition d'agiter pendant une dizaine de jours.

L'obligation de conserver la composition de l'ensemble mis en œuvre et le souci d'éviter la carbonatation dans les régions alcalines du système nous ont amenés à rendre le dispositif rigoureusement étanche. Un agitateur à entraînement magnétique a été utilisé, supprimant ainsi les joints souvent défaillants des autres dispositifs d'agitation. L'attaque du verre par les solutions alcalines a nécessité l'emploi d'un appareillage d'argent.

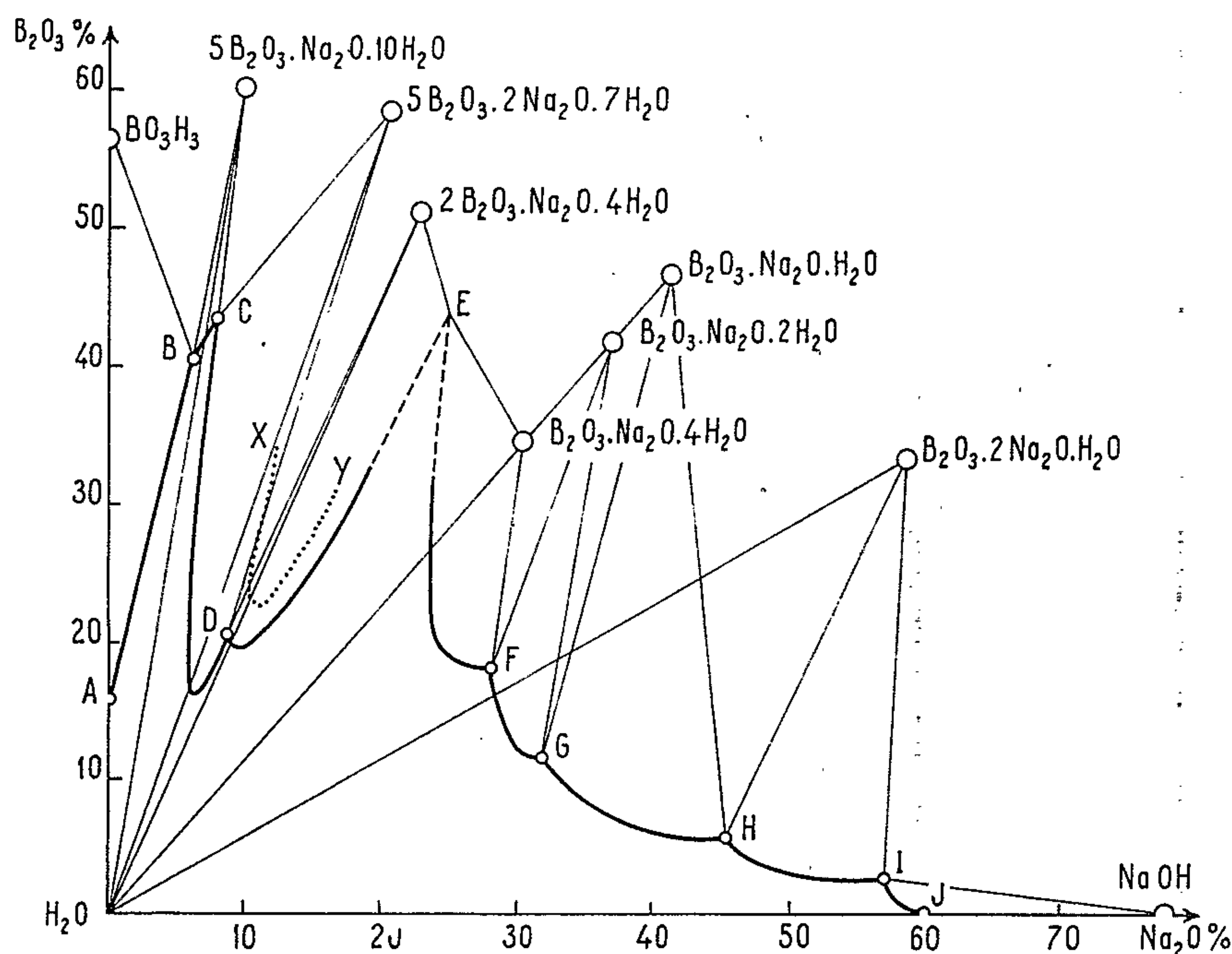
La détermination de la phase solide en équilibre avec la solution a été réalisée par la méthode des « ensembles » et par celle des « restes ». L'examen radiocristallographique du « reste » a permis le contrôle de la nature des espèces cristallines. Enfin, l'étude thermogravimétrique de certaines phases solides a précisé ou vérifié le degré d'hydratation.

La figure donne le tracé des équilibres stables dans l'isotherme 100° du système ternaire. Les points expérimentaux représentant les solutions saturées n'ont pas été portés; trop serrés en certains endroits ils eussent

embrouillé la figure. La partie en traits discontinus (point E) correspond à des solutions concentrées et visqueuses qui ont refusé de cristalliser.

De nombreux équilibres métastables ont été observés. Ils n'ont pas été indiqués sauf la portion la plus notable (courbe en pointillé XY) qui correspond à la branche entièrement métastable relative à la tincalconite $2B_2O_3.Na_2O.5H_2O$.

Le diagramme comporte neuf branches de courbe. Après la branche AB correspondant à l'acide borique, vient une portion très courte BC qui concerne le pentaborate $5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$, la solubilité est congruente.



La courbe CD est le lieu des solutions saturées en ezcurrite : $5B_2O_3.2Na_2O.7H_2O$. Les diagrammes de poudres identifient cette phase au minerai trouvé en Argentine. La méthode des restes ainsi que la thermogravimétrie confirment l'hydratation à $7H_2O$ en désaccord avec le résultat apporté par Auger (7) : 5 mol d'eau. La déshydratation, suivie à la thermobalance, commence à 160° et se poursuit sans marquer d'arrêt. C'est la première fois que le pentaborate dibasique de sodium participe aux équilibres d'un tel système. La solubilité est congruente.

La branche DE est relative à la kernite $2B_2O_3.Na_2O.4H_2O$ qui se trouve presque en limite de congruence.

Le long des courbes EF, FG et GH on voit se succéder les hydrates suivants du monoborate de sodium : $B_2O_3.Na_2O.4H_2O$, $B_2O_3.Na_2O.2H_2O$ et $B_2O_3.Na_2O.H_2O$.

Le dihydrate que l'un d'entre nous [(11), (12)] a déjà signalé dans le binaire eau-métaborate est observé ici pour la première fois dans les équilibres liquide-solide de ce système ternaire.

Enfin, la branche HI correspond au monoborate dibasique $B_2O_3.2Na_2O.H_2O$ déjà signalé par Sborgi [(4), (5)]. Sa solubilité n'est pas congruente et cette phase, isolée et ramenée à la température ambiante, se décompose; il n'a pas été possible de la soumettre à l'examen radiocristallographique. Cependant la méthode des restes a confirmé la composition indiquée par Sborgi.

Le tableau suivant rassemble les points caractéristiques de l'isotherme :

Nature de l'équilibre.	Composition pondérale. Na_2O %.	B_2O_3 %.	Phases solides.
Point B.	6,2	40,5	$BO_3H_3 + 5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$
Solubilité congruente. . .	7,6	42,7	$5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$
Point C.	8,2	44,6	$5B_2O_3.Na_2O.10H_2O+5B_2O_3.2Na_2O.7H_2O$
Solubilité de l'ezcurrite.	6,0	16,4	$5B_2O_3.2Na_2O.7H_2O$
Point D.	8,7	20,8	$5B_2O_3.2Na_2O.7H_2O+2B_2O_3.Na_2O.4H_2O$
Solubilité de la kernite...	8,8	19,7	$2B_2O_3.Na_2O.4H_2O$
Point F.	28,2	17,7	$B_2O_3.Na_2O.4H_2O + B_2O_3.Na_2O.2H_2O$
» G.	32,0	11,3	$B_2O_3.Na_2O.2H_2O + B_2O_3.Na_2O.H_2O$
» H.	46,0	6,0	$B_2O_3.Na_2O.H_2O + B_2O_3.2Na_2O.H_2O$
» I.	57,0	2,5	$B_2O_3.2Na_2O.H_2O + NaOH$

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) ROSENHEIM et LEYSER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 119, 1921, p. 12.

(2) DUKELSKI, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 50, 1906, p. 38.

(3) SBORGI et AMELOTTI, *Gazz. chim. ital.*, 60, 1930, p. 468.

(4) SBORGI et MECACCI, *Atti Accad. nazion. Lincei*, 24, 1915, p. 443 et 25, 1916, p. 327 et 445.

(5) SBORGI et LOPEZ, *Atti Soc. toscana sci. nat.*, 35, 1926.

(6) BENRATH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 249, 1942, p. 245.

(7) AUGER, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1602.

(8) GALE, *Eng. Mining J.*, 123, 1926, p. 10.

(9) SCHALLER, *Amer. Mineralog.*, 12, 1927, p. 24.

(10) MUESSIG et ALLEN, *Écon. Géol.*, 52, 1957, p. 426.

(11) ROLLET et BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2578.

(12) BOUAZIZ, *Thèse* (*Ann. Chim.*, 1961, p. 345).

(*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie VI*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Deux nouveaux composés du système étain-oxygène-potassium.* Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Paul Pascal.

Au-delà de 900°C le nitrate de potassium en excès réagit avec l'oxyde d'étain tétravalent pour former un orthostannate K_4SnO_4. Par action d'un courant d'anhydride carbonique, celui-ci se décompose en donnant un tétrastannate $K_2Sn_4O_9$, stable en dessous de 660°C.

Jusqu'ici le système étain IV-oxygène-potassium n'avait été étudié que par voie humide. Deux hydrates du métastannate, K_2SnO_3, $5H_2O$ et K_2SnO_3, $3H_2O$, avaient été mis en évidence par précipitation à partir des solutions aqueuses [(1), (2), (3)].

Nous avons montré dans un travail antérieur l'intérêt de l'emploi du nitrate de potassium pour la préparation par voie sèche de composés oxygénés ternaires riches en potassium. KNO_3 se décompose en effet à température beaucoup plus basse que le carbonate ou l'hydroxyde; il donne naissance, d'autre part, à des vapeurs nitreuses moins susceptibles d'entraver la fixation de K_2O que CO_2 ou H_2O (4).

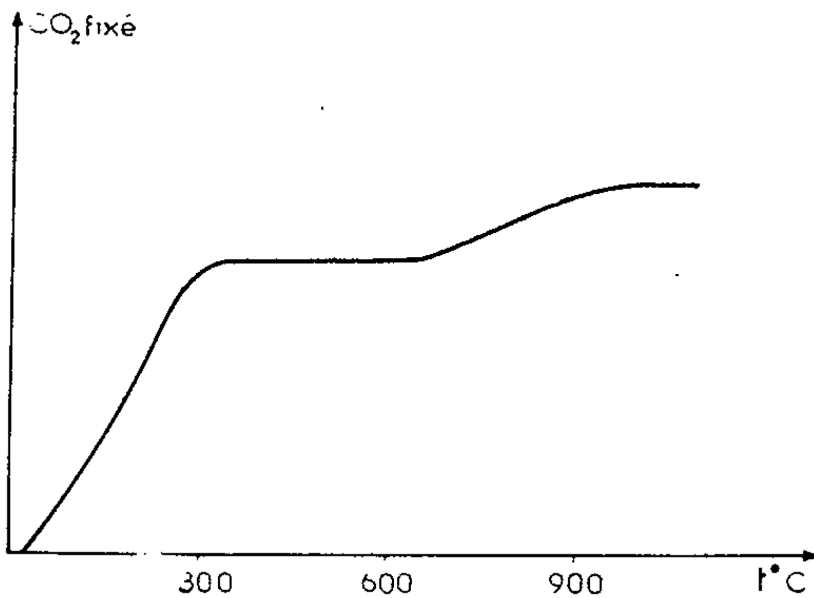
L'oxyde stannique est attaqué au-delà de 900°C sous courant d'azote sec. Le mélange initial comporte un excès de nitrate de 50 % environ par rapport aux proportions stœchiométriques. Au moment où la totalité du nitrate présent ou du nitrite qu'il forme par décomposition a disparu, soit par action de SnO_2, soit par volatilisation, le rapport moléculaire K_2O/SnO_2, déterminé par voie analytique, est égal à 2; le temps de réaction est de 15 h à 900°C, de 3 h à 950°C pour 5 g SnO_2. Les diagrammes Debye-Scherrer obtenus à l'aide du rayonnement K_α du cuivre mettent en évidence une phase unique, l'orthostannate K_4SnO_4 :

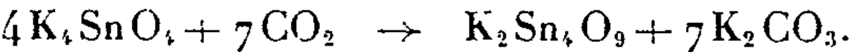
d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
8,40	tf	2,370	f	1,647	tf
5,54	m	2,322	ttf	1,632	tf
5,11	m	2,302	ttf	1,608	m
4,94	tf	2,226	f	1,584	m
4,84	m	2,186	tf	1,553	tf
4,55	m	2,131	f	1,532	f
4,34	m	2,096	tf	1,512	m
4,03	m	2,066	f	1,492	m
3,53	m	2,030	f	1,472	tf
3,46	tf	2,003	ttf	1,463	f
3,17	m	1,968	f	1,449	tf
3,06	F	1,912	m	1,439	f
3,01	F	1,884	F	1,407	m
2,973	TF	1,865	f	1,392	m
2,784	m	1,841	f	1,342	tf

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
2,698........	F	1,821........	F	1,333........	tf
2,647........	F	1,804........	tf	1,324........	ttf
2,595........	tf	1,789........	F	1,312........	f
2,476........	F	1,726........	m	1,300........	f
2,432........	tf	1,694........	f	1,280........	f

K_4SnO_4 se présente sous forme de poudre blanche très hygroscopique; sa solubilité dans l'eau est congruente. Sa stabilité thermique est faible en raison de la très grande volatilité de K_2O : il donne dès 800°C des stannates moins basiques dont l'étude est en cours.

L'action de l'anhydride carbonique sur l'orthostannate de potassium a été étudiée par voie thermogravimétrique (*fig.*). Nous avons opéré sous faible débit gazeux à des vitesses de chauffe comprises entre 10 et 50°/h.





Un palier apparaît sur la courbe masse-température, il correspond à la formation d'un tétrastannate $K_2Sn_4O_9$ stable en dessous de 660°C :

$$4K_4SnO_4 + 7CO_2 \rightarrow K_2Sn_4O_9 + 7K_2CO_3.$$

$K_2Sn_4O_9$ est caractérisé par son spectre de diffraction X :

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
7,10.........	m	2,738........	TF	2,089........	tf
5,13.........	f	2,629........	f	2,020........	tf
3,82.........	tf	2,545........	tf	1,908........	tf
3,58.........	m	2,479........	tf	1,875........	tf
3,46.........	m	2,330........	m	1,846........	f
3,31.........	f	2,300........	m	1,798........	tf
3,00.........	F	2,265........	f	1,773........	tf
2,905........	m	2,223........	f	1,731........	tf
2,837........	tf	2,179........	m	1,709........	tf
2,775........	TF	2,126........	tf	1,691........	tf

Le tétrastannate fixe CO_2 au-delà de 660°C avec formation d'oxyde stannique :



$$K_2Sn_4O_9 + CO_2 \rightarrow 4SnO_2 + K_2CO_3.$$

Deux nouveaux stannates, K_4SnO_4 et $K_2Sn_4O_9$, ont donc été mis en évidence et caractérisés. D'autres feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) MARIGNAC, *Ann. Mines*, (5), 15, 1859, p. 277.

(2) TRONEV et KHRENOVA, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 54, 1946, p. 611.

(3) M. GRILLOT, *Bull. Soc. Chim.*, 739, 1947, p. 31.

(4) P. HAGENMULLER et M. TOURNOUX, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 465.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux,*
Service de Chimie minérale.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et les propriétés du nitrure d'aluminium.* Note (*) de Mlles **Anne-Marie Lejus**, **Jeanine Théry**, MM. **Jean-Claude Gilles** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans cette Note, nous nous proposons de décrire de nouvelles méthodes de préparation du nitrure d'aluminium AlN. Nous montrerons que les propriétés chimiques du nitrure obtenu dépendent essentiellement du mode de préparation utilisé. Nous étudierons enfin le diagramme d'équilibre nitrure d'aluminium-alumine.

La méthode classique de préparation du nitrure d'aluminium [1] est l'attaque de l'alumine par l'azote en présence de carbone suivant la réaction



$$Al_2O_3 + N_2 + 3C \rightarrow 2AlN + 3CO.$$

Nous avons également préparé le nitrure d'aluminium :

1° Par action à 1000°C de l'ammoniac sur l'alumine finement divisée obtenue par décomposition à 650°C de l'acétate d'aluminium [2]. Le nitrure obtenu, imparfaitement cristallisé est doué d'une très grande réactivité chimique.

2° Par décomposition sur un filament de tungstène chauffé, de la vapeur de chlorure d'aluminium en atmosphère (argon + ammoniac). Le chlorure d'aluminium est évaporé à 140°. La structure et les propriétés du dépôt de nitrure obtenu dépendent de la température du filament de tungstène :

a. si la température du filament est comprise entre 800 et 1100° le nitrure se présente sous forme d'un dépôt continu de faible épaisseur, adhérent au filament;

b. si la température du filament est supérieure à 1200° le dépôt obtenu n'est plus uniforme, et il est d'autant moins adhérent que la température est plus élevée. Sa structure est dendritique (*fig.* 1).

Nous avons ainsi pu déterminer les conditions de formation à la surface du filament d'un revêtement de nitrure adhérent et d'épaisseur notable. Ce résultat est obtenu en élevant progressivement la température du filament de 1000 à 1800° de manière à maintenir à la surface du dépôt une température voisine de 1000° (*fig.* 2).

Le nitrure obtenu par action de l'ammoniac sur l'alumine est particulièrement sensible à l'oxydation. Sa destruction par chauffage à l'air est totale dès 750°C. Au contraire, le nitrure obtenu par dépôt à partir de la phase vapeur résiste à l'oxydation jusqu'à 900°C. Après plusieurs jours de chauffage à cette température, on note seulement la présence de faibles

traces d'alumine. Dans tous les cas le produit d'oxydation obtenu est une alumine de transition qui évolue, à mesure que la température augmente, vers l'alumine α.



Fig. 1. — Dépôt de nitrure d'aluminium de structure dendritique obtenu par décomposition, en présence d'ammoniac de la vapeur de chlorure d'aluminium sur un filament de tungstène chauffé à 1 500°C. (G × 50.)

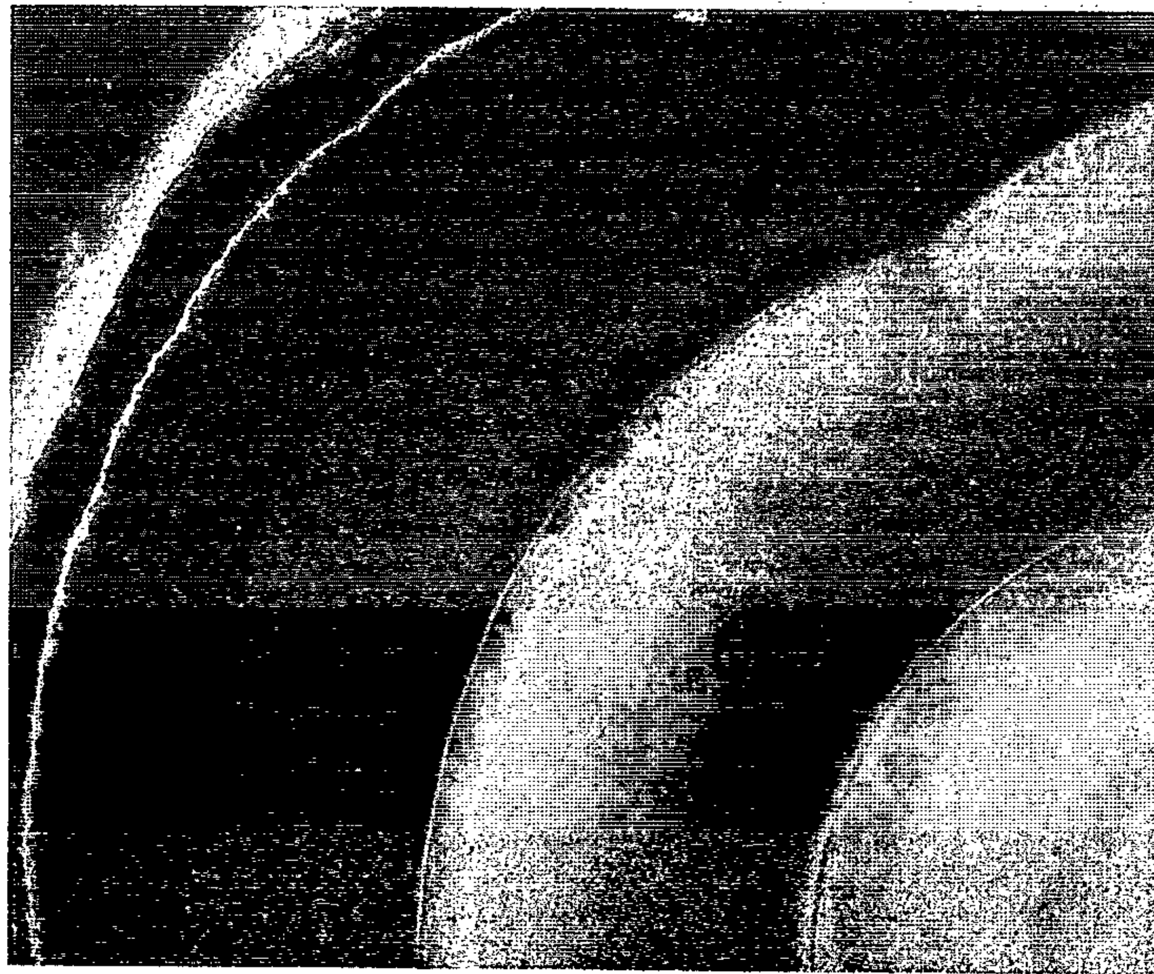
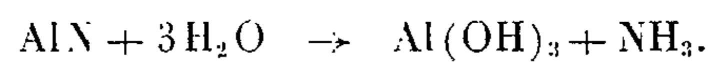


Fig. 2. — Dépôt compact de nitrure d'aluminium formé sur un filament de tungstène chauffé, la surface externe du dépôt étant maintenue à température constante (1 000°C). (G × 150.)

Le nitrure d'aluminium subit l'hydrolyse suivant la réaction



$$AlN + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NH_3.$$

Le nitrure préparé par action de l'ammoniac sur l'alumine est totalement hydrolysé à froid en 48 h. Le résidu insoluble est constitué uniquement de

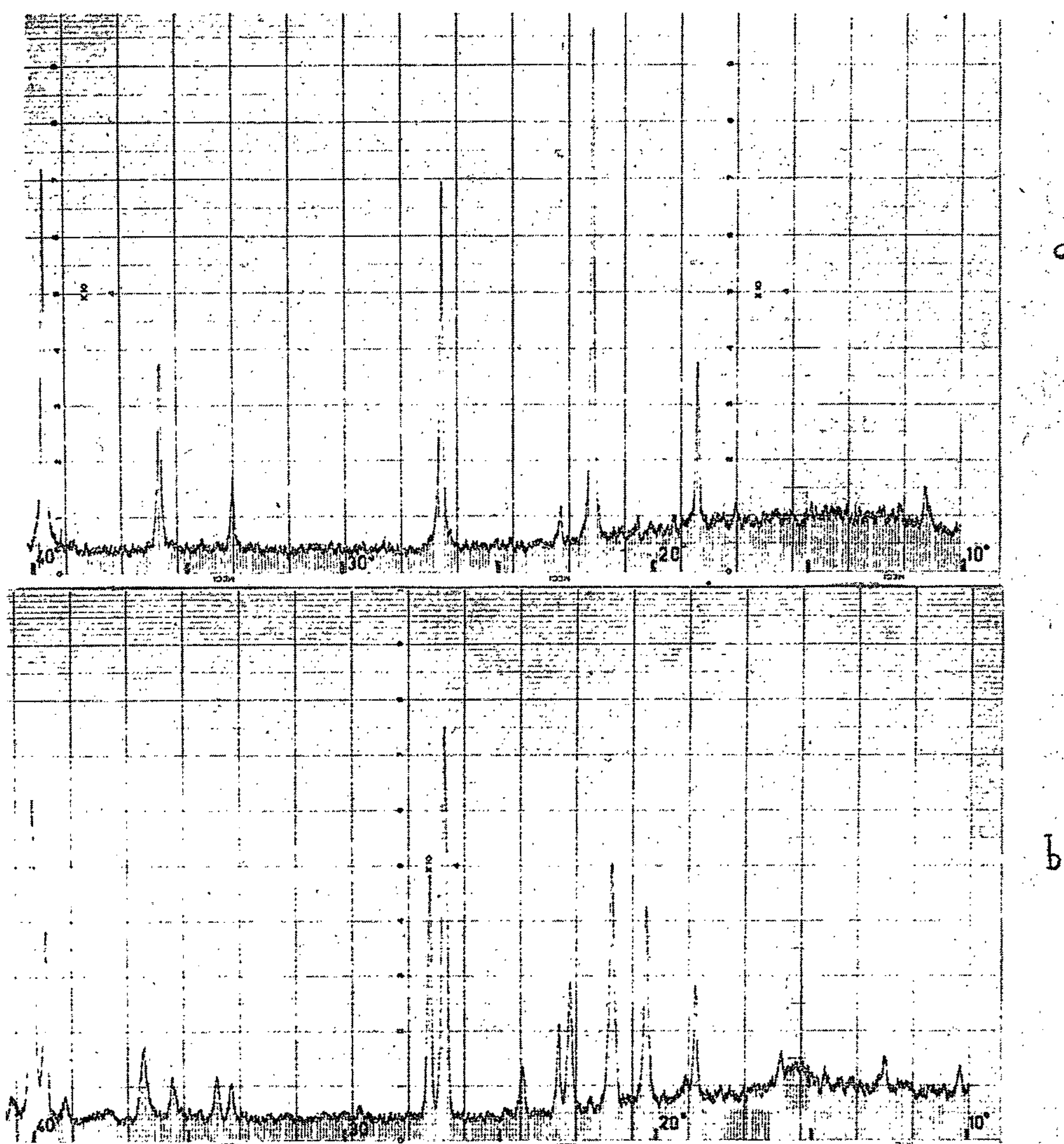


Fig. 3. — Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique λK_α, Co) : (*a*) de l'oxynitrure d'aluminium γ; (*b*) de l'oxynitrure d'aluminium δ.

bayerite. Le nitrure préparé par action de l'azote sur l'alumine en présence de carbone subit une hydrolyse très lente dans l'eau bouillante en donnant naissance à un mélange de bayerite et de boehmite qui conduisent par chauffage aux alumines de transition γ, δ, θ, puis à l'alumine α. Enfin le nitrure obtenu par dépôt à partir de la phase vapeur ne subit pratiquement pas l'hydrolyse.

Le tableau suivant résume les résultats de nos expériences :

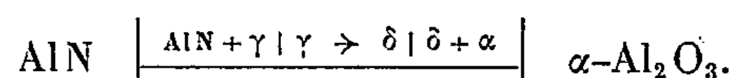
Mode de préparation.	Action de l'ammoniac sur l'alumine à 1000°C.	Action de l'azote sur l'alumine en présence de carbone à 1600°C.	Dépôt à partir de la phase vapeur.
Seuil d'oxydation...........	750°	850°	>900°
Formes d'alumine obtenues...	$\gamma \to (\delta + \theta) \to \alpha$	$(\delta + \theta) \to \alpha$	$\theta \to \alpha$
Sensibilité à l'hydrolyse.....	Hydrolyse totale à 25°	Hydrolyse très lente à 100°	Hydrolyse sensiblement nulle à 100°
Produit d'hydrolyse.........	Bayerite	Bayerite+boehmite	-

Par réaction avec l'alumine à haute température, en atmosphère neutre (argon), le nitrure d'aluminium donne naissance à deux oxynitrures γ et δ [(2), (3)] (*fig.* 3).

a. L'oxyniture γ qui se forme à 1600°C possède, dans le diagramme Al_2O_3-AlN, un domaine d'homogénéité s'étendant de 70 à 86 % Al_2O_3. Sa structure est de type spinelle et présente des lacunes dans le réseau des cations. Son paramètre cristallin varie depuis $a = 7{,}950$ Å (70 % Al_2O_3) jusqu'à $a = 7{,}927$ Å (86 % Al_2O_3).

b. A la limite du domaine d'homogénéité de la phase γ (86 % Al_2O_3), au voisinage de la température de fusion, apparaît un oxynitrure δ dont le diagramme de Debye-Scherrer est tout à fait analogue à celui de l'alumine δ. Sa structure est quadratique et a pour paramètres $a = b = 7{,}943$ Å; $c = 11{,}72$ Å. Lorsque la teneur en alumine de cette phase augmente, sa maille évolue vers une maille orthorhombique de paramètres $a = 7{,}943$ Å; $b = 7{,}962$ Å; $c = 11{,}71$ Å.

Le diagramme d'équilibre AlN-Al_2O_3 présente donc à haute température les phases suivantes :



On notera que l'on observe la même succession de phases dans plusieurs systèmes MO-Al_2O_3 : des phases de type alumine δ apparaissent à la limite des domaines d'homogénéité des spinelles non stœchiométriques lacunaires (4).

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) FRANKEL, *Z. Elektrochem.*, 19, 1913, p. 361.

(2) R. COLLONGUES, J.-C. GILLES et A.-M. LEJUS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 2113.

(3) A.-M. LEJUS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 2123.

(4) A.-M. LEJUS et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2780.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un groupe de composés ternaires à structure tétraédrique.* Note (*) de MM. **Jacques Rivet**, **Jean Flahaut** et **Pierre Laruelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparations, constantes cristallographiques, densités et points de fusion des composés Cu_2MX_3 avec M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te. L'un d'eux (Cu_2SiS_3, forme stable à haute température) est une surstructure de la wurtzite. D'après les diagrammes de Debye et Scherrer, les autres composés sont, cristallographiquement, étroitement apparentés à la blende. Ces diagrammes montrent pour les dérivés de l'étain et Cu_2GeS_3 (forme stable à haute température) des réseaux cubiques à faces centrées qui ne sont que des sous-réseaux du cristal dont la maille vraie est beaucoup plus grande. Pour les autres dérivés du germanium et Cu_2SiS_3 (forme stable à basse température) le sous-réseau à faces centrées devient quadratique avec c/a voisin de 1. Les deux composés Cu_2SiS_3 et Cu_2GeS_3 possèdent deux variétés cristallines énantiotropes.

Nous décrivons les combinaisons sulfurées, séléniées et tellurées du cuivre et des éléments du groupe IV *b*, répondant à la formule générale



$$Cu_2M^{IV}X_3^{VI}.$$

Certains de ces composés ont déjà été décrits par Hahn [1] et Palatnik et coll. [2].

Les résultats contradictoires de ces auteurs à propos des réseaux de Cu_2GeX_3 nous ont incité à reprendre cette étude. En plus des dérivés du germanium et de l'étain nous avons pu obtenir deux composés du silicium et un du plomb, au sujet desquels aucune information n'avait été, jusqu'ici, publiée.

A. *Préparation.* — Tous ces composés ont été préparés par union directe des éléments, mélangés en proportions stœchiométriques, avec un léger excès du métalloïde de l'ordre de 1 %. Le mélange est placé dans un tube de silice qui est ensuite scellé sous vide. On chauffe tout d'abord vers 800°C pour effectuer la fixation du métalloïde sur chacun des éléments, Cu et M. On porte ensuite à une température plus élevée jusqu'à dépasser de 100°C environ le point de fusion du composé qu'on veut préparer. Quand ce point de fusion est plus bas, on maintient le tube quelques heures à 800°C. Dans tous les cas, on ne peut obtenir, pure, la combinaison chalcogénure de cuivre-chalcogénure de l'élément M qu'au-dessus de la température de fusion du composé Cu_2MX_3.

B. *Étude cristallographique.* — Le dérivé du silicium, Cu_2SiS_3 se prépare suivant la méthode générale que nous avons exposée en chauffant vers 1000°C dans le deuxième temps. Il possède deux variétés cristallines énantiotropes, dont le point de transition est situé à 840°C. A cette température les courbes d'analyse thermique différentielle présentent un accident bien marqué, tant au chauffage qu'au refroidissement : la vitesse de transformation est grande. On obtient facilement, pure, la forme de haute température (hexagonale) par trempe; le tube de silice chauffé

juste au-dessus de 840°C, ou à toute température supérieure, est brusquement plongé dans l'eau froide. Le produit fond sous sa forme hexagonale à 925°C.

Cette variété de haute température (H. T.) se présente comme une surstructure de la wurtzite. Le diagramme de Debye et Scherrer montre toutes les raies de la wurtzite avec une forte intensité — ce qui caractérise le sous-réseau de paramètres a et c indiqués dans le tableau I — et, en outre, d'autres raies, de faible intensité, qui s'interprètent exactement en prenant une maille hexagonale plus grande, de paramètres a' et c' :

$$\left.\begin{array}{l} a' = a\sqrt{3} = 6{,}380\ \text{Å} \\ c' = c \qquad = 6{,}044\ \text{Å} \end{array}\right\} \frac{c}{a} = 0{,}947.$$

Cette maille rend compte de toutes les raies du diagramme de poudre; elle contient deux molécules Cu_2SiS_3, soit six cations et six anions S, alors que la maille du sous-réseau ne contient que deux cations et 2S.

La variété de Cu_2SiS_3 stable à basse température (B. T.) est une surstructure de la blende mais la maille cubique à faces centrées du sous-réseau présente une légère déformation qui fait qu'elle devient quadratique avec un rapport $c/a = 0{,}960$. Cela se traduit, sur les diagrammes de Debye et Scherrer, par un dédoublement des raies de forte intensité, très net pour celles qui ont des indices h, k, l élevés. Sur ces diagrammes la surstructure proprement dite donne des raies de faible intensité, raies qui ne pourraient être expliquées que par une maille beaucoup plus grande que la maille du sous-réseau quadratique. Celle-ci contient 4/3 de molécule Cu_2SiS_3. Ce type de surstructure se retrouvera pour presque tous les composés que nous allons décrire.

En dehors des deux variétés de Cu_2SiS_3, il existe une deuxième combinaison de formule générale Cu_4SiS_4 (ou $2Cu_2S$-SiS_2) dont nous n'avons pas encore entrepris l'étude. C'est d'ailleurs une combinaison isotype : Cu_4SiSe_4 qui se forme, seule, avec le sélénium. Nous n'avons pu obtenir Cu_2SiSe_3.

Enfin, le tellure donne le composé Cu_2SiTe_3, dont la préparation présente quelques difficultés liées à sa dissociation à basse température, avec formation de CuTe. Sur le diagramme de poudre de Cu_2SiTe_3, les raies d'indices élevés sont assez larges et, bien que ce composé apparaisse comme une surstructure de la blende, il n'est pas possible de décider si le sous-réseau est cubique ou quadratique.

En regard de l'hétérogénéité des composés du silicium, les composés Cu_2MX_3, où M est le germanium ou l'étain, forment un ensemble très homogène. On n'y trouve pas de composés de formule différente.

Dans la série du germanium tous les composés sont des surstructures de la blende, avec un sous-réseau cubique ou quadratique (c/a voisin de 1), comme l'indique le tableau I. Les paramètres a et c sont très voisins de

ceux publiés par Hahn ([1]), si l'on fait abstraction du fait que cet auteur a toujours doublé la valeur de c. Les deux variétés cristallines de Cu_2GeS_3 se transforment rapidement l'une dans l'autre à 670°C. Ce point de transformation est observable par analyse thermique différentielle, comme pour Cu_2SiS_3. On obtient de même facilement, par trempe, la variété stable à haute température. La détermination des mailles réelles et des groupes de recouvrement de ces deux variétés est en cours.

TABLEAU I.

Composés.	Caractéristiques des sous-réseaux. Système cristallin.	Paramètres (Å).	Rapport $\frac{c}{a}$.	Densité expérimentale.	Densité calculée (g.ml⁻¹).	(°C).
Cu_2SiS_3 (H. T.)	Hexagonal	$a = 3,684$ $c = 6,044$	1,641	3,81	3,89	925
Cu_2SiS_3 (B. T.)	Quadratique	$a = 5,290$ $c = 5,078$	0,960	3,63	3,89	-
Cu_2SiTe_3	Cubique ou quadratique	$a = 5,93$		5,47	5,69	-
Cu_2GeS_3 (H. T.)	Cubique	$a = 5,317$	-	4,45	4,36	933
Cu_2GeS_3 (B. T.)	Quadratique	$a = 5,326$ $c = 5,219$	0,980	4,46	4,43	-
Cu_2GeSe_3	»	$a = 5,595$ $c = 5,482$	0,980	5,57	5,63	760
Cu_2GeTe_3	»	$a = 5,956$ $c = 5,926$	0,995	5,95	6,13	595
Cu_2SnS_3	Cubique	$a = 5,445$	-	5,02	4,69	838
Cu_2SnSe_3	»	$a = 5,696$	-	5,94	5,79	685
Cu_2SnTe_3	»	$a = 6,047$	-	6,51	6,29	410

Les trois composés de l'étain sont des surstructures de la blende avec des sous-réseaux cubiques à faces centrées. Les valeurs du paramètre a que nous avons trouvées sont voisines de celles qu'ont publiées Palatnik et coll. ([2]).

Nous signalerons encore que le plomb et le cuivre ne donnent aucune combinaison sulfurée ni séléniée mais seulement une combinaison tellurée de formule Cu_2PbTe_3, qui, du point de vue cristallographique, est entièrement différente des précédentes.

C. *Propriétés physicochimiques.* — Les densités calculées pour les réseaux du type blende ont été obtenues en prenant 4/3 de molécule par maille. Les températures de fusion, non connues jusqu'ici, ont été déterminées par analyse thermique différentielle. Pour éviter leur dissociation ces produits ont été mis dans de petites ampoules de silice scellées sous vide.

Tous ces composés sont noir bleuté, sauf Cu_2SiS_3 qui est vert olivâtre. En règle générale ils ne sont que lentement et incomplètement attaqués par les acides forts. Ils s'altèrent lentement à l'air humide.

TABLEAU II.

Types cristallins des composés Cu_2MX_3

	Composés.								
	Cu_2SiSe_3 (hypotéthique).	Cu_2SiS_3.	Cu_2GeTe_3.	Cu_2GeSe_3.	Cu_2GeS_3.	Cu_2SnTe_3.	Cu_2SnSe_3	Cu_2SnS_3.	Cu_2PbTe_3
Rapports........	0,21	0,22	0,23	0,23	0,25	0,36	0,39	0,42	0,41
Types cristallins...........	O	W / Q	Q	Q	Q / C	C	C	C	X

O, pas de combinaison; W, type wurtzite; Q, type blende quadratique; C, type blende cubique; X, type inconnu.

D. *Corrélations cristallographiques.* — Le tableau II montre la corrélation entre le type de sous-réseau et le rapport r_c/r_a des rayons du cation M^{4+} au rayon de l'anion X^{2-}. Les sous-réseaux des composés du groupe apparenté à la blende s'observent quand ce rapport est compris entre 0,22 et 0,42. Aux extrémités de ce domaine on trouve, d'une part le composé hypothétique Cu_2SiSe_3 que nous n'avons pu obtenir ($r_c/r_a = 0{,}21$) et, d'autre part, le composé Cu_2PbTe_3 d'un type cristallographique différent ($r_c/r_a = 0{,}41$). De plus, le sous-réseau reste cubique tant que r_c/r_a est supérieur à 0,25 et devient quadratique au-dessous.

Pour le composé Cu_2GeS_3 ($r_c/r_a = 0{,}25$), on observe les deux types quadratique et cubique suivant la température.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) H. HAHN, *XVII*e *Congrès international de Chimie pure et appliquée*, Munich, 1959, p. 157.

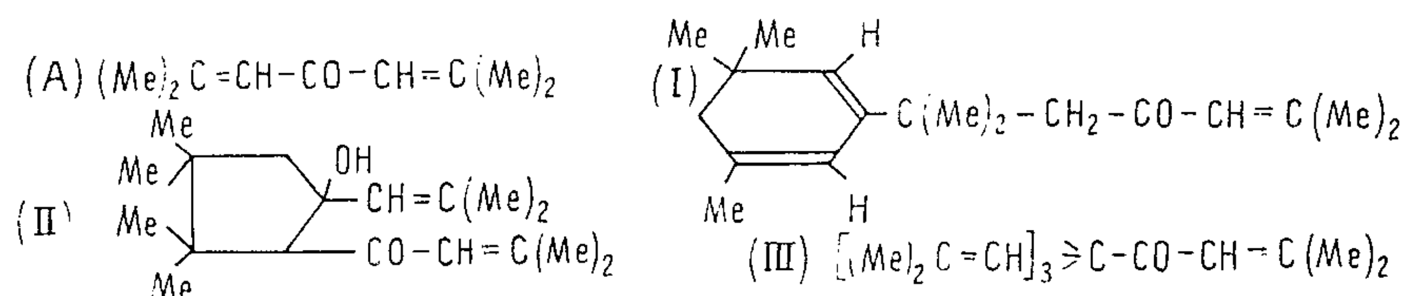
(2) L. S. PALATNIK, J. U. F. KOMNIK, V. M. KOSHKIN et E. K. BELOVA, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 137, 1961, p. 68.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction duplicative de la phorone et structure des produits obtenus.* Note (*) de MM. **Joseph Wiemann** et **Michel Bouyer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans la réduction de la phorone, trois produits duplicatifs sont mis en évidence, leur structure est déterminée et leur formation expliquée par l'existence de radicaux intermédiaires.

La réduction duplicative de la phorone (A) avec l'amalgame de sodium et avec le zinc et l'acide sulfurique, a donné une huile et un produit cristallisé (F 108°) [(1), (2)], mais effectuée à différents potentiels (zinc, magnésium et acide acétique ou amalgame de sodium), elle conduit à une cétone triéthylénique cyclohexadiénique (I), un cétol (II), une cétone tétraéthylénique (III) provenant de la transposition pinacolique d'un α-glycol, et des traces d'un produit de déshydratation du cétol (II).



Les réductions ont toujours été effectuées avec 70 g de phorone de départ et à différentes températures. Les résultats sont condensés dans le tableau ci-dessous (3).

Mode de réduction.	t (°C).	Produit simple (g).	I (g).	II (g).	III (g).
Amalgame de sodium et eau.....	1	15	20	12	–
	–12	12	15	20	–
	–25	9	3	37	–
Zinc et acide acétique..........	–70	9	4	8	12
	–10	10	–	5	25
Magnésium et acide acétique....	–5	40	6	9	4

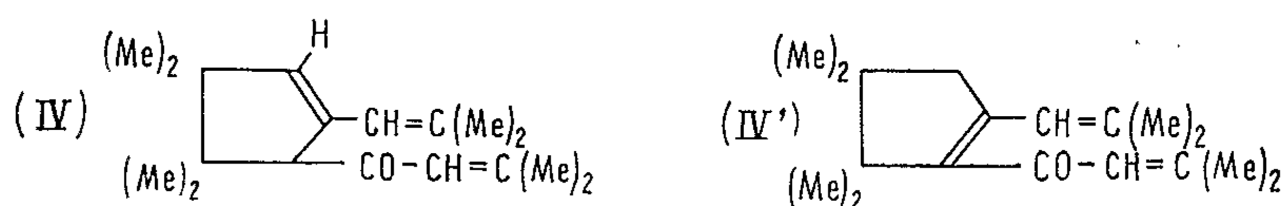
(I) La cétone triéthylénique a été isolée après une redistillation des fractions de tête sur une colonne Haage à bande tournante. $É_{0,05}$ 90°; n_D^{23} 1,4995; d_4^{22} 0,955; constante diélectrique, É 6,84. Analyse : $C_{18}H_{28}O$, calculé %, C 83,02; H 10,84; trouvé %, C 82,84; H 10,78. Spectre infrarouge : pas de bande OH, 1 678 cm^{-1} (C=O conjuguée), 1 618 cm^{-1} (C=O conjuguée), 840 cm^{-1} (C—H déformation). Spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 243 mμ (ε 14 600). Spectre de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.), en solution dans 50 % de tétrachlorure de carbone; gem-diméthyles (0,9 et 1,1.10^{-6}); groupement méthylène du cycle et méthyles de la chaîne latérale (1,75 à 1,88.10^{-6}), méthyle sur double liaison cyclique (2,05.10^{-6});

groupement méthylène en α du groupe carbonyle ($2{,}3.10^{-6}$), protons sur double liaison ($5{,}2$, $5{,}75$ et $5{,}82.10^{-6}$); dans tous les spectres de R. M. N., le tétraméthyl silane a été pris comme référence, et les déplacements ont été exprimés en valeur δ. La dégradation par l'ozone donne l'acide αα-diméthyl succinique, F 141-142°; litt. F 142°.

Analyse : $C_6H_{10}O_4$, calculé %, C 49,31; H 6,90; trouvé %, C 50,19; H 6,63. Après fixation de trois molécules d'hydrogène en présence de palladium, nous obtenons une cétone saturée incolore : $\acute{E}_4$ 90°; n_D^{18} 1,4592. Spectre infrarouge : 1 710 cm^{-1} (bande C=O), pas de bande éthylénique. Spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtHO} 285 mμ (ε 30).

(II) Séparé de l'huile, le β-cétol donne des cristaux blancs recristallisés dans l'alcool, F 83-84°. Analyse : $C_{18}H_{30}O_2$, calculé %, C 77,65; H 10,86; trouvé %, 77,91; H 10,67. Spectre infrarouge : 3 380 cm^{-1} (OH associée), 1 667 cm^{-1} (C=O conjuguée), 1 610 cm^{-1} (C=C conjuguée). Spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 247 mμ (ε 14 500). Spectre de résonance magnétique nucléaire : gem-diméthyles ($9{,}3$ et $9{,}8.10^{-6}$), méthyles des chaînes latérales ($1{,}63$, $1{,}77$, $1{,}93$ et $2{,}16.10^{-6}$), groupement méthylène ($2{,}07.10^{-6}$), proton tertiaire ($2{,}8.10^{-6}$), proton de la fonction alcool ($5{,}3.10^{-6}$), protons sur les doubles liaisons ($5{,}5$ et 6.10^{-6}).

Semicarbazone, F 138°. L'hydrogénation sur nickel donne un cétol saturé cristallisé, F 40°. Spectre infrarouge : 3 375 cm^{-1} (O—H associée), 1 673 cm^{-1} (C=O). Spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 291 mμ (ε 60). Le cétol éthylénique (II) a été déshydraté, en milieu acide, par diverses méthodes. Dans le cas particulier de l'acide phosphorique, où le rendement est optimal, nous obtenons 80 % de cétone triéthylénique non conjuguée (IV) et 20 % de cétone conjuguée (IV'), comme le montrent les spectres ultra-



violet, infrarouge et R. M. N. L'étude des spectres infrarouges du cétol (II) et des produits de dégradation, a permis de penser qu'il s'agissait d'un cis-β-cétol.

(III) La cétone tétraéthylénique (III) a été signalée par Claisen [(1), (2)] et la formule (IV') a été également proposée (1).

Le produit cristallise en aiguilles blanches, F 109-110°. Analyse : $C_{18}H_{28}O$, calculé %, C 83,02; H 10,84; trouvé %, C 82,12, H 10,50. Spectre infrarouge : 1 678 cm^{-1} (C=O conjuguée), 1 620 cm^{-1} (C=C conjuguée), 849 cm^{-1} (CH déformation). Spectre de résonance magnétique nucléaire, groupes méthyles éloignés du groupement carbonyle (9 protons à $1{,}41.10^{-6}$, 9 protons à $1{,}7.10^{-6}$), groupes méthyles voisins du groupement carbonyle (3 protons à $1{,}82.10^{-6}$, 3 protons à $2{,}12.10^{-6}$), protons éthyléniques (4 protons à $5{,}75.10^{-6}$). Le spectre de résonance magnétique nucléaire

montre qu'il s'agit d'une molécule très symétrique, il est en accord avec la formule (III), ce qui exclut donc la formule (IV').

Le nickel de Raney hydrogène la double liaison conjuguée sous pression atmosphérique $C_{18}H_{30}O$, F 35°; sous 50 atm, nous arrivons à la cétone saturée.

Remarque. — Quelle que soit la nature du milieu réactionnel (milieu acide ou basique), nous n'obtenons que très peu de produit cyclopenténique de déshydratation du cétol, nous pensons que celui-ci se polymérise facilement.

L'obtention de ces produits se rattache à celle déjà signalée dans la réduction des cétones α-monoéthyléniques; en effet, les charges sur les différents carbones faisant partie du système conjugué, doivent se répartir comme indiqué



Il est tenu compte uniquement de la conjugaison; l'hyperconjugaison ne doit intervenir qu'en deuxième approximation. La réduction donne les radicaux :

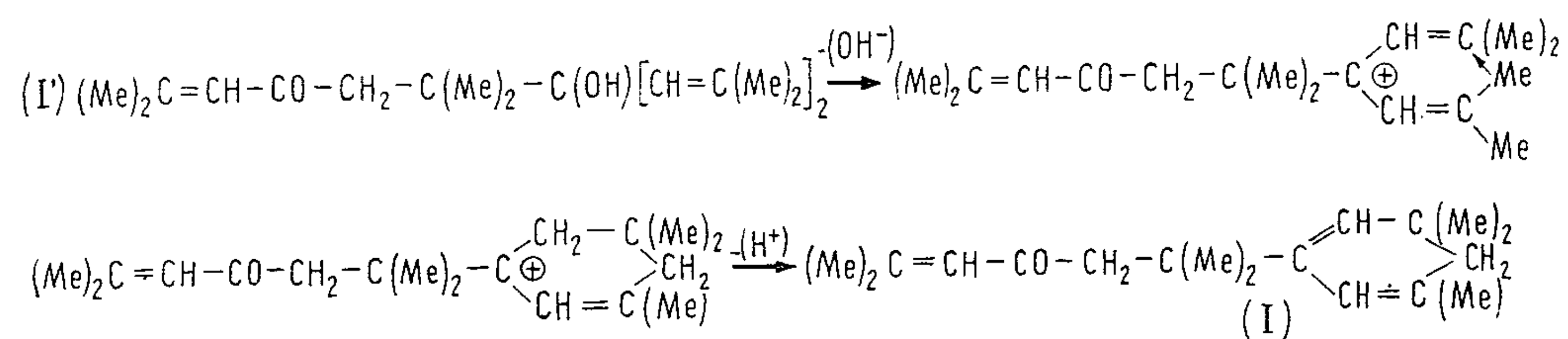


A potentiel peu élevé, on obtient comme cela a été trouvé généralement jusqu'ici, le glycol résultant des radicaux (B); mais ici, les conjugaisons très prononcées du système, nous conduisent dans le milieu acide et en présence des sels de zinc ou de magnésium à la cétone résultant de la transposition pinacolique du glycol, c'est-à-dire la cétone (III).

Il faut remarquer, cependant, que les produits (I) et (II) sont déjà formés dans des proportions notables au potentiel du zinc; l'amalgame de sodium, mais aussi, le magnésium nous donne le cétol résultant de deux radicaux (A) comme cela a été constaté dans le cas des cétones de type analogue ([3]).

La cétone (I) obtenue surtout avec l'amalgame, mais aussi avec le zinc vers 70° et avec le magnésium doit sans doute provenir des radicaux (A) et (B) comme le montre la chaîne latérale et le squelette carboné du produit obtenu.

En effet, le composé d'addition (I') doit perdre un groupement hydroxyle, pour donner le carbocathion correspondant, ce dernier présente la structure requise pour se cycliser selon une réaction du type Michael, ce qui conduit au schéma indiqué ci-dessous :



En résumé, la réduction d'une cétone $\alpha\alpha'$-diéthylénique présente des analogies avec celle des cétones α-éthyléniques; mais la réaction est plus spécifique; avec l'amalgame de sodium on n'a pas obtenu de produit dérivant du pinacol, et cet agent de réduction donne une forte variation du rendement en cétol (II), mais surtout en cétone cyclohexadiénique (I), avec la température; la formation de cette cétone, encore jamais constatée, peut s'expliquer par suite d'une cyclisation, intermoléculaire, due aux conjugaisons existantes.

Une étude plus approfondie en cours sur des cétones de type analogue doit permettre de préciser tous les points de cette condensation.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) L. Claisen, *Ann. Chem.*, 180, 1876, p. 9.

(2) A. Bayer, *Ann. Chem.*, 140, 1866, p. 297-301.

(3) *Beilstein Handbuch*, I, p. 752.

(4) J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1454.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'amino-4 diméthoxy-3'.4' phénylthiobenzène et de quelques-uns de ses dérivés N-(aminoacétylés).* Note (*) de M. **Raymond Quelet**, Mme **Élisabeth Matarasso-Tchiroukhine** et M. **Panayotis Catsoulacos**, présentée par M. Marcel Delépine.

Après avoir mis au point la préparation de l'amino-4 diméthoxy-3'.4' phénylthiobenzène on a étudié l'oxydation en sulfones de ses dérivés N-acylés et la condensation de son dérivé N-chloroacétylé sur diverses amines. Cette condensation a fourni des N-(aminoacétyl) amino-4 diméthoxy-3'.4' thiobenzènes susceptibles de présenter un intérêt pharmacologique.

Connaissant, d'une part les propriétés pharmacologiques des *p*-aminophénylthiobenzènes et sachant, d'autre part, que l'amidification des amines aromatiques par le reste aminoacétyl, —CO—CH_2—NHR, tend à conférer à la molécule une activité anesthésique locale, il nous a paru intéressant d'associer ces deux radicaux dans une même molécule. Ainsi avons-nous été amenés à préparer des dérivés N-(aminoacétylés) de l'amino-4 diméthoxy-3'.4' phénylthiobenzène. Ce dernier est obtenu dans de bonnes conditions par réduction du dérivé nitré correspondant, lui-même préparé avec de bons rendements par action du *p*-bromonitrobenzène sur le sel cuivreux du diméthoxy-3.4 thiophénol. Le tableau suivant résume l'ensemble des réactions mises en jeu :

1. Amino-4 diméthoxy-3'.4' phénylthiobenzène (II) :

a. Nitro-4 diméthoxy-3'.4' phénylthiobenzène (I) : Il est obtenu suivant un mode opératoire analogue à celui utilisé par l'un de nous [1], pour l'obtention de phénylthiobenzènes polyméthoxylés. Aiguilles jaunes (méthanol). F 135°. Rdt 80 %. *Analyse :* $C_{14}H_{13}O_4NS$, calculé %, C 57,73; H 4,46; N 4,81; S 10,90; trouvé %, C 57,95; H 4,59; N 4,83; S 10,68.

b. Amino-4 diméthoxy-3'.4' phénylthiobenzène (II) : L'amine est obtenue avec un rendement de 80 % en réduisant le dérivé nitré correspondant par Sn + HCl; suivant le mode opératoire utilisé par G. W. Raiziss et coll. [2], pour une réaction analogue. Aiguilles blanches (méthanol). F 90-91°. *Analyse :* $C_{14}H_{15}O_2NS$, calculé %, C 63,34; H 5,74; N 5,36; S 12,26; trouvé %, C 63,74; H 5,98; N 5,38; S 12,26.

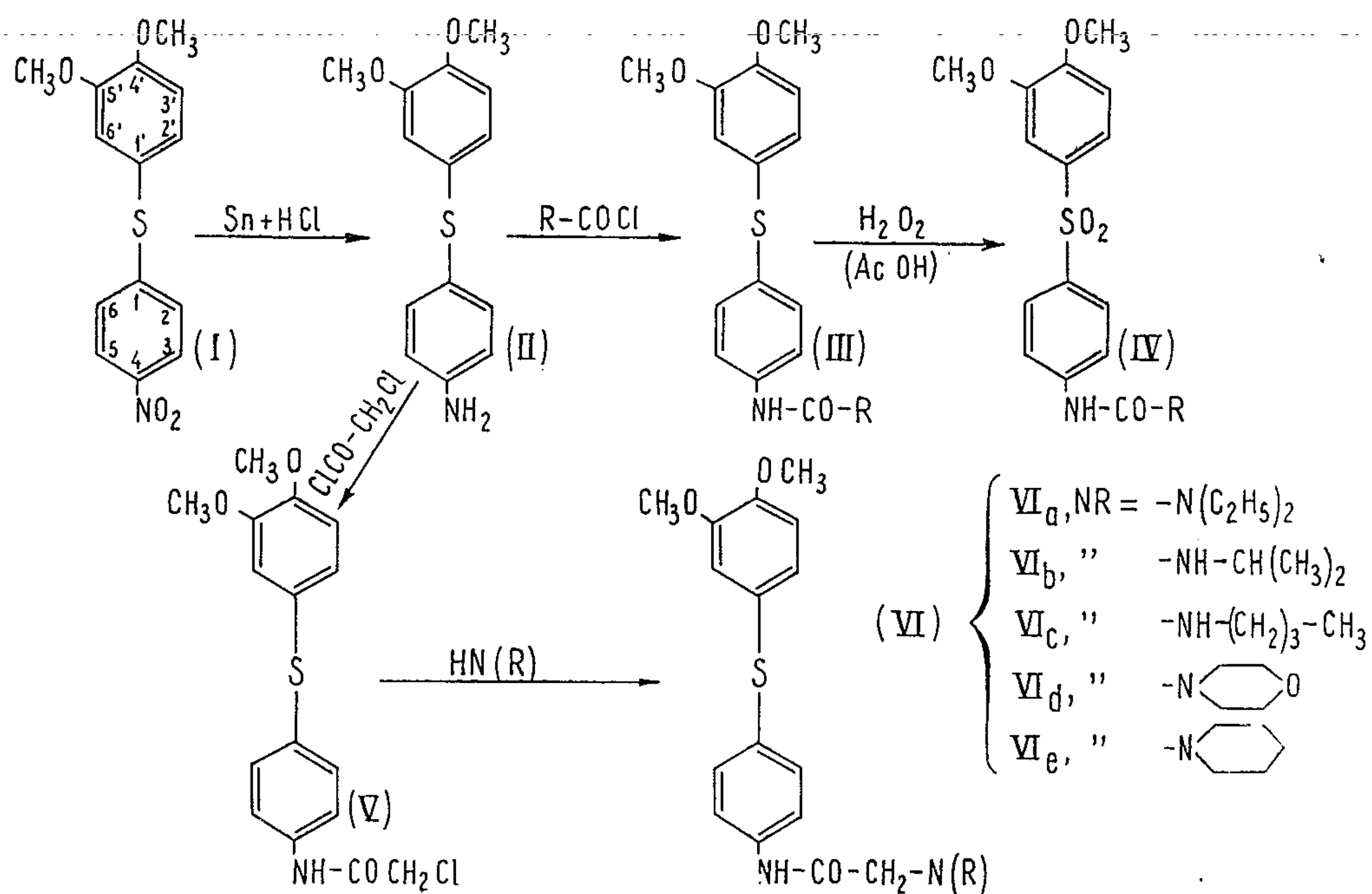
Dérivé acétylé (III, R=CH_3) : Petites aiguilles blanches (méthanol). F 103°. *Analyse :* $C_{16}H_{17}O_3NS$, calculé %, C 63,36; H 5,61; N 4,62; trouvé %, C 63,49; H 5,55; N 4,80.

Dérivé benzoylé (III, R=C_6H_5) (chlorure de méthylène + hexane). F 167°. *Analyse :* $C_{21}H_{19}O_3NS$, calculé %, C 69,04; H 4,98; trouvé %, C 68,88; H 4,98.

Les sulfones dérivant de ces deux derniers composés sont obtenues aisément en oxydant par H_2O_2 à 30 % (2-3 ml) une solution acétique (5 ml) du sulfure (1 g) maintenue à 70° environ pendant 1 h 30 mn à 2 h :

Acétylamino-4 diméthoxy-3'.4' diphénylsulfone (IV, R=CH_3) : Aiguilles blanches (éther + éther de pétrole). F 164°. *Analyse :* $C_{16}H_{17}O_5NS$, calculé %, S 9,56; trouvé %, S 9,95.

Benzoylamino-4 diméthoxy-3'.4' diphénylsulfone (IV, R=C_6H_5) (chlorure de méthylène + hexane). F 164°. *Analyse :* $C_{21}H_{19}NO_5S$, calculé %, C 63,47; H 4,78; N 3,52; S 8,06; trouvé %, C 63,50; H 5,06; N 3,72; S 7,90.



2. Dérivés N-(aminoacétylés). — Ils sont obtenus avec de bons rendements en chauffant au bain-marie pendant 30 mn une solution de (chloracétylamino)-4 diméthoxy-3'.4' phénylthiobenzène (V) (1 g) dans un excès d'amine (4-5 ml). Le mélange réactionnel refroidi est versé dans de l'eau et abandonné pendant 1 h au repos. L'amine qui précipite, d'abord visqueuse, est essorée après solidification, lavée à l'eau et recristallisée dans un solvant approprié.

— *(Chloracétylamino)-4 diméthoxy-3'.4' phénylthiobenzène* (V) : Il est préparé par action du chlorure de chloracétyle sur l'amine (II) suivant la méthode utilisée par G. Tsatsas et coll. ([3]). Aiguilles incolores (Me OH). F 100°. Rdt 90 %. *Analyse :* $C_{16}H_{16}O_3NSCl$, calculé %, C 56,88; H 4,73; N 4,14; Cl 10,51; trouvé %, C 56,61; H 4,73; N 4,23; Cl 10,04.

— (*Diéthylaminoacétyl*) *amino-4 diméthoxy-3'.4' phénylthiobenzène* (VI *a*) (méthanol). F 73°. Rdt 65 %. *Analyse :* $C_{20}H_{26}O_3N_2S$, calculé %, C 64,17; H 6,95; N 7,48; trouvé %, C 63,80; H 7,10; N 7,68.

Picrate (méthanol). F 169°. *Analyse :* $C_{26}H_{29}O_{10}N_5S$: calculé %, N 11,61; trouvé %, N 11,64.

— (*Isopropylaminoacétyl*) *amino-4 diméthoxy-3'.4' phénylthiobenzène* (VI *b*) : Poudre blanche (éther). F 97°. Rdt 55 %. *Analyse :* $C_{19}H_{24}N_2O_3S$, calculé %, C 63,33; H 6,66; N 7,77; trouvé %, C 63,16; H 6,76; N 7,94.

Chlorhydrate : Poudre blanche (éther anhydre). F 192°. *Analyse :* $C_{19}H_{24}N_2O_3S.HCl$, calculé %, Cl 10,87; trouvé %, Cl 10,87.

Picrate : Aiguilles jaunes (méthanol). F 164-165°. *Analyse :* $C_{25}H_{27}O_{10}N_5S$, calculé %, N 11,88; trouvé %, N 12,15.

— (*Butylaminoacétyl*) *amino-4 diméthoxy-3'.4' phénylthiobenzène* (VI *c*) : L'amine elle-même n'a pu être isolée.

Chlorhydrate : Poudre blanche (éther anhydre). F 194°. *Analyse :* $C_{20}H_{26}O_3N_2S.HCl$, calculé %, C 58,46; H 6,57; Cl 8,64; trouvé %, C 58,07; H 6,42; Cl 9,37.

Picrate (MeOH). F 161°. *Analyse :* $C_{26}H_{29}O_{10}N_5S$, calculé %, N 11,60; trouvé %, N 11,42.

— (*Morpholinoacétyl*) *amino-4 diméthoxy-3'.4' phénylthiobenzène* (VI *d*) : Aiguilles légèrement jaunes (MeOH). F 131°. Rdt 62 %. *Analyse :* $C_{20}H_{24}O_4N_2S$, calculé %, C 61,85; H 6,18; N 7,21; trouvé %, C 61,64; H 6,16; N 7,27.

Chlorhydrate : Aiguilles blanches (éther anhydre). F 151°. *Analyse :* $C_{20}H_{24}O_4N_2S.HCl$, calculé %, Cl 8,36; trouvé %, Cl 8,05.

Picrate (MeOH). F 181°. *Analyse :* $C_{26}H_{27}O_{11}N_5S$, calculé %, N 11,37; trouvé %, N 11,70.

— (*Pipéridinoacétyl*) *amino-4 diméthoxy-3'.4' phénylthiobenzène* (VI *e*) : Aiguilles légèrement jaunes (MeOH). F 131°. Rdt 70 %. *Analyse :* $C_{21}H_{26}O_3N_2S$, calculé %, C 65,28; H 6,73; N 7,25; trouvé %, C 64,86; H 6,49; N 7,40.

Chlorhydrate : Aiguilles blanches (éther anhydre). F 149-150°. *Analyse :* $C_{21}H_{26}O_3N_2S.HCl$, calculé %, Cl 8,40; trouvé %, Cl 8,43.

Picrate (MeOH). F 179-180°. *Analyse :* $C_{27}H_{29}O_{10}N_5S$, calculé %, N 11,38; trouvé %, N 11,66. Tous les chlorhydrates obtenus sont assez solubles dans l'eau.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) E. MATARASSO-TCHIROUKHINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 851.

(2) G. W. RAIZISS, L. W. CLEMENCE, M. SEVERACAND et J. C. MOETSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, p. 2763.

(3) G. TSATSAS et G. GUIOCA-DEDOPOULOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 278.

(*Laboratoire de Chimie Organique II à la Sorbonne.*)

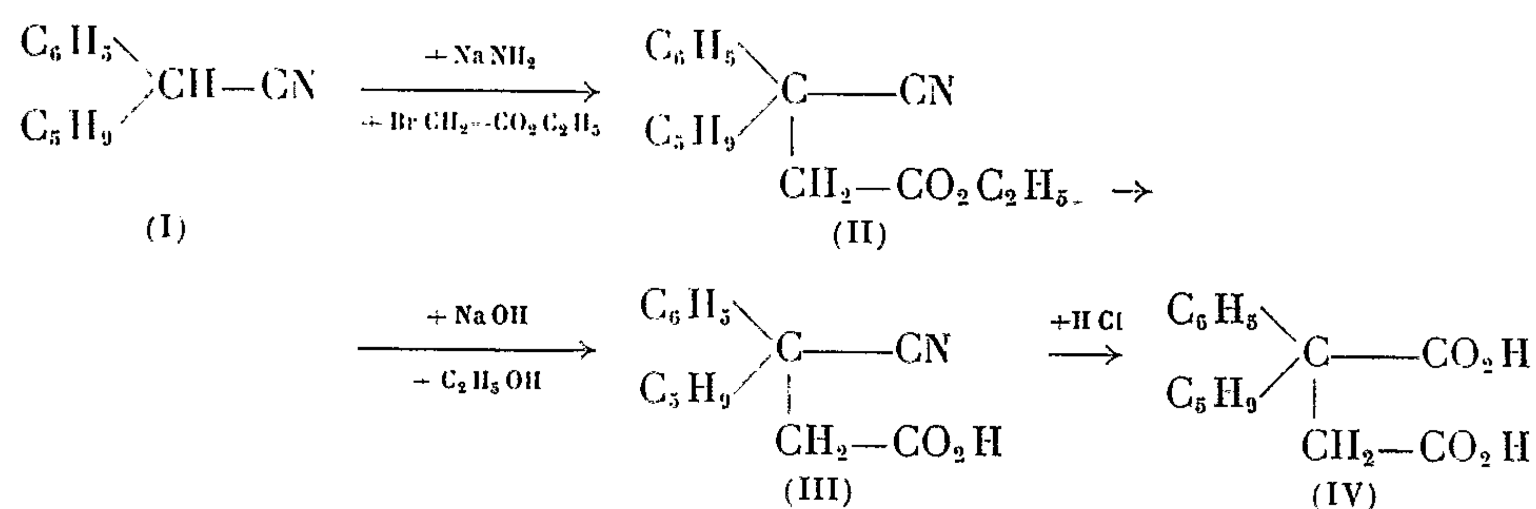
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides α-phényl α-cyclopentylsuccinique et α-phényl α-cyclohexylsuccinique et leurs dérivés.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Yvon Olivier**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide α-phényl α-cyclopentylsuccinique, non encore signalé jusqu'à présent, a été préparé par deux méthodes différentes. Plusieurs de ses dérivés ont pu être isolés à cette occasion. La présente Note donne également un nouveau mode d'obtention de l'acide α-phényl α-cyclohexylsuccinique, déjà connu, ainsi que de certains de ses dérivés à groupement nitrile.

L'acide α-phényl α-cyclopentylsuccinique (IV), non encore signalé à notre connaissance, a pu être préparé par application de la méthode générale devenue maintenant classique, que l'un d'entre nous a proposée pour l'obtention des diacides α, α-disubstitués (dont l'une au moins des substitutions est arylée) [(1), (2), (3), (7)].

Le point de départ est le phénylcyclopentylacétonitrile (I), déjà connu (4) mais indiqué seulement sous forme huileuse, $É_2$ 135-137°, et que nous avons obtenu sous forme cristalline (F 41°) par action du bromure de cyclopentyle sur le cyanure de benzyle (sodé au préalable par $NaNH_2$) avec un rendement de 90 % par rapport à ce dernier.

L'acide α-phényl α-cyclopentylsuccinique (IV) a été ensuite isolé d'après le processus ci-dessous :



L'obtention de l'ester-nitrile (II) n'a pas été sans difficulté. Dans nos premiers essais le rendement de cette réaction n'était que de 30 % environ; nous avons pu le porter ensuite à 60 % en opérant la sodation par l'amidure dans le benzène et en effectuant ensuite la condensation avec le bromacétate d'éthyle en présence de quelques millilitres de diméthylformamide fraîchement distillée sur P_2O_5.

Par contre, l'isolement, par saponification alcaline de (II), de l'acide-nitrile (III) et celui du diacide (IV) par hydrolyse chlorhydrique du précédent ont été réalisés avec des rendements presque quantitatifs.

L'acide α-phényl α-cyclopentylsuccinique (IV) se présente sous forme de fines aiguilles prismatiques qui commencent à fondre dès 146° au banc de Köfler, mais dont la fusion instantanée se fixe en définitive à 167-168°.

L'anhydride (V) a été obtenu par simple distillation du diacide sous vide, mais malgré toutes nos tentatives s'est montré rebelle à toute cristallisation.

$$(C_6H_5)(C_5H_9)C(-CO-O-CO-)CH_2 \quad (V)$$

$$(C_6H_5)(C_5H_9)C(-CN)-CH_2-COCl \quad (VI)$$

$$(C_6H_5)(C_5H_9)C(-CO-NR-CO-)CH_2 \quad (VII)$$

$$(C_6H_5)(C_5H_9)\overset{\alpha}{C}(-CN)-\overset{\beta}{C}H_2-CO_2R \quad (VIII)$$

$$(C_6H_5)(C_5H_9)\overset{\alpha}{C}(-CN)-\overset{\beta}{C}H_2-CONH_2 \quad (IX)$$

$$(C_6H_5)(C_5H_9)C(-CO_2H)-CH_2-CONHC_6H_5 \quad (X)$$

Le chlorure de l'acide-nitrile (VI) a été préparé par action de $SOCl_2$ sur l'acide-nitrile (III) et a permis ensuite l'obtention des dérivés des types (VIII) ou (IX). De même, l'imide [(VII) avec $R = H$], l'acide-anilide (X) ou l'anile [(VII) avec $R = C_6H_5$] ont pu être obtenus au départ, soit de l'ester-nitrile (II) ou de l'acide-nitrile (III), soit de l'anhydride (V). Il est probable que l'imide et l'anile, comme d'autres produits de structure analogue, et surtout en raison de la présence du radical cyclopentyle, sont douées de propriétés antispasmodiques ou antisécrétoires intéressantes.

Les diesters diméthyliques et diéthyliques α-phényl α-cyclopentylsucciniques, tous deux demeurés liquides, ont été également préparés par action des sulfates de méthyle ou d'éthyle sur le sel neutre disodique correspondant.

Nous avons, en outre, grâce à la technique proposée par l'un de nous avec G. Poulain (5), préparé le nitrile-acétal (XI) et le nitrile-aldéhyde (XII), au départ du phénylcyclopentylacétonitrile (I) suivant :

$$\underset{(I)}{(C_6H_5)(C_5H_9)CH-CN} \xrightarrow[+ BrCH_2-CH(OC_2H_5)_2]{+ NaNH_2} \underset{(XI)}{(C_6H_5)(C_5H_9)C(-CN)-CH_2-CH(OC_2H_5)_2}$$

$$(XI) \xrightarrow[- C_2H_5OH - H_2O]{+ SO_4H_2} \underset{(XII)}{(C_6H_5)(C_5H_9)C(-CN)-CH_2-CHO}$$

$$(XI) \xrightarrow{+ NO_3H + H_2O_2 + CH_3CO_2H} \underset{(IV)}{(C_6H_5)(C_5H_9)C(-CO_2H)-CH_2-CO_2H}$$

Il a été possible ensuite de passer directement du nitrile-acétal (XI) au diacide (IV) par hydrolyse oxydante, suivant des indications précédemment données (6) en réalisant de cette façon un deuxième mode de préparation de l'acide α-phényl α-cyclopentylsuccinique. Le calcul des rendements nous a montré que cette deuxième méthode d'obtention était légèrement plus avantageuse (52,5 % de rendement global calculé à partir du phényl-cyclopentylacétonitrile) que la méthode classique (48,5 % de rendement

global). Il faut noter cependant que seul le procédé classique permet la préparation de l'acide-nitrile (III) et des dérivés des types (VI), (VIII), (IX).

Le tableau I ci-dessous donne les constantes de tous les composés nouveaux obtenus dans cette série α-phényl α-cyclopentylsuccinique.

TABLEAU I.

Série α-phényl α-cyclopentylsuccinique.

	Formule brute.	É ou F (°C).
Phénylcyclopentylacétonitrile (I)	$C_{13}H_{15}N$	F 41
α-nitrile β-éthylester (II)	$C_{17}H_{21}O_2N$	$É_1$ 152
α-nitrile β-acide (III)	$C_{15}H_{17}O_2N$	F 129-130
Diacide (IV)	$C_{15}H_{18}O_4$	F 167-168
Anhydride (V)	$C_{15}H_{16}O_3$	$É_{20}$ 205-210
Chlorure de l'acide-nitrile (VI)	$C_{15}H_{16}ONCl$	$É_2$ 155
α-nitrile β-méthylester [(VIII) avec R = CH_3]	$C_{16}H_{19}O_2N$	F 95
α-nitrile β-phénylester [(VIII) avec R = C_6H_5]	$C_{21}H_{21}O_2N$	F 152
α-nitrile β-amide (IX)	$C_{15}H_{18}ON_2$	F 130
Imide [(VII) avec R = H]	$C_{15}H_{17}O_2N$	F 86
Acide-anilide (X)	$C_{21}H_{23}O_3N$	F 167
Anile [(VII) avec R = C_6H_5]	$C_{21}H_{21}O_2N$	F 121
Diester diméthylique	$C_{17}H_{22}O_4$	$É_2$ 152-154
Diester diéthylique	$C_{19}H_{26}O_4$	$É_2$ 164-167
α-nitrile β-acétal (XI)	$C_{19}H_{27}O_2N$	$É_{10}$ 191-193
α-nitrile β-aldéhyde (XII)	$C_{15}H_{17}ON$	$É_3$ 181
Semicarbazone du nitrile-aldéhyde précédent	$C_{16}H_{20}ON_4$	F 169-170

TABLEAU II.

Série α-phényl α-cyclohexylsuccinique.

	Formule brute.	É ou F (°C).
α-nitrile β-éthylester (II*bis*)	$C_{18}H_{23}O_2N$	$É_2$ 167
α-nitrile β-acide (III*bis*)	$C_{16}H_{19}O_2N$	F 176
Chlorure de l'acide-nitrile (VI*bis*)	$C_{16}H_{18}ONCl$	$É_2$ 205
α-nitrile β-méthylester [(VIII*bis*) avec R = CH_3].	$C_{17}H_{21}O_2N$	F 89-90
α-nitrile β-amide (IX*bis*)	$C_{16}H_{20}ON_2$	F 196

Les formules (II*bis*), (III*bis*), (VI*bis*), (VIII*bis*) et (IX*bis*) sont obtenues respectivement en remplaçant le radical cyclopentyle, C_5H_9, par le radical cyclohexyle, C_6H_{11}, dans les formules (II), (III), (VI), (VIII) et (IX).

L'acide α-phényl α-cyclohexylsuccinique qui avait déjà été préparé par la méthode de G. Poulain (6) au départ du phénylcyclohexylacétonitrile, par sodation de ce dernier et condensation du bromacétal suivie d'une hydrolyse oxydante, a pu être obtenu, lui aussi, par la méthode classique au départ de ce même phénylcyclohexylacétonitrile suivant un processus absolument analogue à celui indiqué au début de cette Note pour l'acide α-phényl α-cyclopentylsuccinique. Mais les difficultés rencontrées pour l'application de cette technique ont été les mêmes que pour la série cyclopentylée et ont dû être surmontées d'une façon analogue. Néanmoins il nous a été ainsi possible d'isoler des composés non encore connus des

types (II), (III), (IV), (VIII) et (IX), mais à radicaux cyclohexylés au lieu de radicaux cyclopentylés. L'acide α-phényl α-cyclohexylsuccinique, obtenu de cette manière, s'est montré absolument identique (par l'épreuve de fusion de mélange F 213-214°) avec l'échantillon précédemment obtenu par le procédé G. Poulain. Il faut reconnaître toutefois que, dans ce cas, c'est cette dernière méthode qui là encore, mais bien davantage, est beaucoup plus économique au point de vue rendement pour l'obtention du diacide.

On trouvera dans le tableau II ci-dessus les constantes des nouveaux dérivés obtenus dans la série α-phényl α-cyclohexylsuccinique.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1057 et *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 580.

(2) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 182 et *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 994.

(3) F. SALMON-LEGAGNEUR et Mme C. NEVEU, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1070 et *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 70.

(4) J. A. FAUST et M. SAIHYUN, U. S. Pat. 2.953.565, 1960 (*Chem. Abstr.*, 55, 1961, p. 7449).

(5) F. SALMON-LEGAGNEUR et G. POULAIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 707.

(6) G. POULAIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2632.

(7) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2320 et *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 411.

(Laboratoire de Chimie I de la Faculté des Sciences et de l'É. N. S. C. R., quai Dujardin, Rennes.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-benzylation de la phloracétophénone dans des conditions inhabituelles.* Note (*) de MM. **Jean Chopin** et **Bernard Roux**, présentée par M. Marcel Delépine.

En présence d'iodure de sodium, l'action du chlorure de benzyle sur la phloracétophénone en milieu acétonique en présence de carbonate de potassium conduit à l'hydroxy-2 dibenzyloxy-4.6 benzyl-(3 ou 5) acétophénone. Dans les mêmes conditions, la résacétophénone donne la dibenzyloxy-2.4 acétophénone.

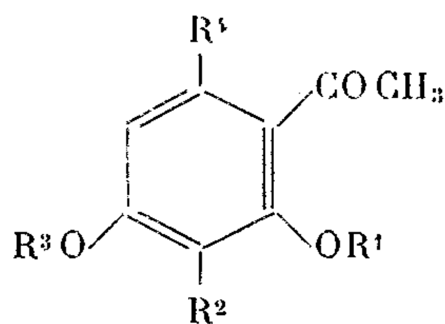
La benzylation est un mode de protection transitoire des hydroxyles phénoliques très couramment utilisé dans la synthèse des flavonoïdes polyhydroxylés, du fait de sa stabilité en milieu alcalin et de l'élimination facile du groupement protecteur par traitement acide à chaud ou par hydrogénolyse catalytique.

Elle s'effectue généralement par action du chlorure ou, plus rarement, du bromure de benzyle en milieu acétonique au reflux en présence de carbonate de potassium anhydre.

Murti et Seshadri [1] ont étudié la benzylation de la phloracétophénone (trihydroxy-2.4.6 acétophénone) (I) dans ces conditions. Ils ont pu obtenir avec une molécule de chlorure de benzyle la monobenzyl-4 phloracétophénone (II) et, avec un excès de réactif, la dibenzyl-2.4 phloracétophénone (III) F 98-100°.

Dans les mêmes conditions, Venkataraman et coll. [2] obtiennent à partir de la résacétophénone (dihydroxy-2.4 acétophénone) (IV) et de 3 moles de chlorure de benzyle la monobenzyl-4 résacétophénone (V) F 111°.

Désirant préparer ces dérivés benzylés en vue de diverses synthèses, nous avons repris la même technique, mais en ajoutant au milieu réactionnel quelques cristaux d'iodure de sodium, procédé fréquemment utilisé dans la benzylation des flavonoïdes.



(I) $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = OH$
(II) $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = C_6H_5{-}CH_2{-}$, $R^4 = OH$.
(III) $R^1 = R^3 = C_6H_5{-}CH_2{-}$, $R^2 = H$, $R^4 = OH$
(IV) $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$
(V) $R^1 = R^2 = R^4 = H$, $R^3 = C_6H_5{-}CH_2{-}$
(VI) $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = C_6H_5{-}CH_2{-}$, $R^4 = OH$
(VII) $R^1 = R^3 = CH_3CO{-}$, $R^2 = C_6H_5CH_2$, $R^4 = OCOCH_3$
(VIII) $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = CH_3$, $R^4 = OCH_3$
(IX) $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = C_6H_5CH_2{-}$, $R^4 = OCH_2{-}C_6H_5$
(X) $R^1 = R^3 = C_6H_5CH_2{-}$, $R^2 = R^4 = H$

Or, à partir de la phloracétophénone, en utilisant aussi bien 1 mole qu'un excès de chlorure de benzyle, nous n'avons obtenu qu'un dérivé substitué F 123-124° (méthanol) λ_{max}^{EtOH} 230 mμ (log ε 4,14) et 290 mμ (log ε 4,33) inflexion à 330 mμ (log ε 3,54) dont l'analyse correspond à une tribenzylphloracétophénone ($C_{29}H_{26}O_4$, calculé % C 79,43; H 5,98; trouvé %, C 79,59; H 5,98). L'absence de coloration avec $FeCl_3$ suggère une substitution des trois OH, mais la position et surtout l'intensité de la bande principale d'absorption dans l'ultraviolet ne sont pas en accord avec les données de la littérature [(3) à (5)] relatives aux acétophénones orthodisubstituées, chez lesquelles l'empêchement de rotation du carbonyle se traduit par un abaissement très important de l'absorption moléculaire. De plus, le spectre infrarouge (KBr), dans la région comprise entre 1550 et 1700 cm^{-1}, est presque identique à celui de la dibenzyl-2.4 phloracétophénone : $\nu_{C=O}$ 1618 cm^{-1}, alors que la triméthyl-2.4.6 phloracétophénone présente une bande C=O à 1680 cm^{-1}.

Par méthylation au sulfate de méthyle, nous n'avons pu obtenir de produit cristallisable, mais l'acétylation par l'anhydride acétique au reflux, en présence d'acétate de sodium anhydre, donne un monoacétate F 128-129° (éthanol), λ_{max}^{EtOH} 265 mμ (log ε 3,94) et 302 mμ (log ε 3,54), $\nu_{C=O}$ 1675 cm^{-1}, ν_{OAc} 1740 cm^{-1}. Analyse : $C_{31}H_{28}O_5$, calculé %, C 77,48; H 5,87; trouvé %, C 76,87; H 5,66.

La saponification de cet acétate régénère la tribenzylphloracétophénone initiale, dont l'un des trois groupements benzyle doit être fixé sur un atome de carbone.

Effectivement, l'hydrogénolyse en présence de charbon palladié à 5 % d'une suspension du dérivé tribenzylé dans l'alcool conduit à des cristaux F 207-208°, λ_{max}^{EtOH} 225 mμ (log ε 4,15) et 292 mμ (log ε 4,21); ν_{OH} 3350 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ 1630 cm^{-1}. La microanalyse correspond à une monobenzylphloracétophénone : $C_{15}H_{14}O_4$, calculé %, C 69,75; H 5,46; trouvé %, C 69,65; H 5,33.

Le point de fusion correspond à celui de la *benzyl*-3 *trihydroxy*-2.4.6 *acétophénone* (VI) F 208°, obtenue par Riedl et coll. (6) dans la benzylation de la phloracétophénone en présence de méthylate de sodium. D'ailleurs, l'acétylation donne bien un triacétate (VII) F 123-124° λ_{max}^{EtOH} 213 mμ (log ε 4,50) inflexions à 243 et 280 mμ (log ε 3,90 et 3,15) ν_{OAc} 1760 et 1740 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ 1690 cm^{-1}. Analyse : $C_{21}H_{20}O_7$, calculé %, 65,61; H 5,24; trouvé %, C 65,60; H 5,31.

Nous pouvons en conclure que le produit que nous avons obtenu par benzylation de la phloracétophénone en présence de INa est une C-benzyl di-O-2.4 benzylphloracétophénone.

Si l'alcoylation nucléaire de la phloracétophénone est la règle générale lorsqu'on opère en milieu alcoolique en présence d'alcoolates alcalins [(6), (7)], elle est exceptionnelle en milieu acétonique en présence de K_2CO_3 et n'a été observée dans ces conditions qu'avec ICH_3, conduisant alors à l'hydroxy-2 méthyl-3 diméthoxy-4.6 acétophénone (VIII) (8). Nous pou-

vons en déduire par analogie que notre produit de benzylation est l'*hydroxy*-2 *benzyl*-3 *dibenzyloxy*-4.6 *acétophénone* (IX).

Par contre, en appliquant notre technique de benzylation à la résacétophénone avec un excès de chlorure de benzyle, nous n'avons pas obtenu de substitution nucléaire, mais la *di*-O-2.4 *benzyl résacétophénone* (X) non encore décrite, F 84°, λ_{max}^{EtOH} 229 mμ (log ε 4,38), 265 mμ (log ε 4,27), 295 mμ (log ε 3,90), $\nu_{C=O}$ 1655 cm^{-1}. Analyse : $C_{22}H_{20}O_3$, calculé %, C 79,49; H 6,06; trouvé %, C 79,51; H 6,04.

Dans le cas de la résacétophénone, l'addition de INa permet donc la benzylation d'un OH non réactif dans les conditions habituelles. En effet, l'hydrogénolyse catalytique dans le diméthylformamide conduit à la monobenzyl-4 résacétophénone, mais par suite d'une débenzylation partielle.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 29 A, 1949, p. 1.
(2) K. C. GULATI, S. R. SETH et K. VENKATARAMAN, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1765.
(3) D. J. CRAM et F. W. CRANZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 595.
(4) E. A. BRAUDE, F. SONDHEIMER et W. F. FORBES, *Nature*, Londres, 173, 1954, p. 117.
(5) C. ENEBÄCK, *Acta Chim. Scand.*, 11, 1957, p. 895.
(6) W. RIEDL, J. NICKL, K. H. RISSE et R. MITTELDORF, *Ber.*, 89, 1956, p. 1849.
(7) A. C. JAIN et T. R. SESHADRI, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 42 A, 1955, p. 279.
(8) F. H. CURD et A. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 437.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition pyrogénée du chlorure de méthylène en l'absence d'oxygène et à 750°.* Note (*) de M. **Georges Le Moan**, présentée par M. René Fabre.

La décomposition pyrogénée du chlorure de méthylène en l'absence d'oxygène et dans les conditions opératoires utilisées, ne commence qu'entre 740 et 750°. Elle produit essentiellement de l'acide chlorhydrique et du carbone.

Dans deux Notes précédentes, nous avons étudié la pyrolyse en l'absence d'oxygène du chloroforme (³) et du tétrachlorure de carbone (⁴). Dans la présente Note, nous exposons les résultats que nous avons obtenus en pyrolysant dans des conditions opératoires analogues (⁴) le chlorure de méthylène.

Nous avons pu constater les faits suivants :

1° Le chlorure de méthylène apparaît comme plus stable que les deux halogénures de méthyle précédemment étudiés et qui se décomposent respectivement à 570-580° (CCl_4) et 490-500° ($CHCl_3$). La décomposition pyrogénée dans les conditions opératoires utilisées ne débute qu'à 740-750°. Elle n'est décelable que par la variation de pression lue au manomètre à mercure, aucun composé solide ne se condensant à la sortie du four, comme dans les expériences précédentes.

2° Après pyrolyse, la phase gazeuse s'est révélée uniquement constituée par de l'acide chlorhydrique entièrement absorbable par la potasse.

3° La chromatographie en phase gazeuse du petit volume de phase liquide persistant en fin d'expérience, a permis de constater qu'elle n'était constituée que par du chlorure de méthylène non pyrolysé.

4° L'intérieur du tube de quartz situé dans le four électrique tubulaire est tapissé de charbon, en majorité pulvérulent, mais dont une partie a un aspect lamellaire très brillant. Le diagramme de diffraction aux rayons X de ces deux échantillons, préalablement séchés sous vide à 600° pour le débarrasser de toutes traces de solvant adsorbé, ne révèle aucune structure cristalline dans le charbon pulvérulent. Par contre la présence de plusieurs bandes, à vrai dire assez peu perceptibles, dans le diagramme du charbon à aspect lamellaire, permet de conclure à une amorce de cristallisation. Nous avons alors essayé de doser ce carbone par oxydation sulfochromique selon la méthode décrite par Chaigneau [(¹), (²)]. Mais alors que dans tous les échantillons étudiés par cet auteur, il suffisait de traiter le carbone à 100° pendant 30 mn, notre échantillon se révéla particulièrement résistant puisqu'au bout de 30 h de chauffage, seulement, 8,5 mg de carbone sur une prise d'essai de 29,5 mg fut oxydée en gaz carbonique et oxyde de carbone. Il ne fut possible de réaliser l'oxydation complète qu'en le chauffant 1 h à 800°, en vase clos, après avoir fait le vide, et en présence d'un volume connu d'oxygène en excès. Les analyses de gaz carbonique

et oxyde de carbone formés, donnèrent des résultats, soit légèrement supérieurs, soit légèrement inférieurs au nombre théorique, ce qui, aux erreurs d'expérience près, nous permit de conclure qu'il s'agissait de carbone pratiquement pur.

En conclusion, la décomposition pyrogénée du chlorure de méthylène en l'absence d'oxygène, et dans les conditions opératoires utilisées, ne s'effectue qu'à une température élevée puisqu'elle débute seulement à 740-750°. Elle ne produit pratiquement que de l'acide chlorhydrique et du carbone dont une partie présente un début de cristallisation, lui conférant une grande résistance aux réactifs oxydants.

(*) Séance du 24 juin 1963.
(1) M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 729.
(2) M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1111.
(3) G. LE MOAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2602.
(4) G. LE MOAN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2462.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S.*
et *Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de l'amino-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle.* Note (*) de M. **Étienne Cuingnet** et Mlle **Michèle Adalberon**, présentée par M. René Fabre.

Préparation de l'ester méthylique, de l'hydrazide et de l'azide de l'acide cyclopendatiényl-manganèse-tricarbonyl-carboxylique. Dégradation de l'azide en amino-cyclopendadiényl-manganèse-tricarbonyle, en amide, en uréthanes et en urée.

L'application de la réaction de Curtius nous a permis de préparer l'amino-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle et certains de ses dérivés. Nous avons utilisé comme produit de départ le chloroformyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle, préparé selon J. Kozikowski et M. Cais (1).

Le chlorure d'acide est transformé en ester méthylique (I) par action du méthanol anhydre. L'hydrate d'hydrazine dans l'éthanol, à froid, réalise le passage de l'ester à l'hydrazide (II). Ce dernier par oxydation nitreuse, en solution dans l'acide acétique, conduit à l'azidoformyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle (III).

L'azide (III) se comporte chimiquement comme les dérivés correspondants des acides aromatiques. Traité par l'acide chlorhydrique concentré dans l'acide acétique dilué, il se dégrade par chauffage en amino-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle (IV), avec départ d'azote et d'anhydride carbonique. Sa transformation en dérivés de l'acide carbamique est également réalisable. Les alcools dans le toluène ou le xylène conduisent à chaud aux uréthanes : N-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyl-carbamates d'éthyle (V), de benzyle (VI).

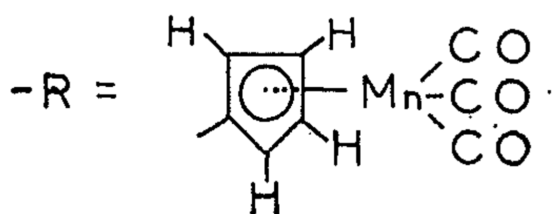
La formation de l'urée symétrique, la N-N'-bis-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyl-urée (VII), s'observe lors de l'action des anhydrides d'acides aromatiques, benzoïque, phtalique, en solution dans la pyridine. En revanche, le mélange acide-anhydride acétique est un moyen commode d'obtention de l'acétamino-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle (VIII). Cette dégradation est réalisée vers 120° avec un rendement voisin de 65 %.

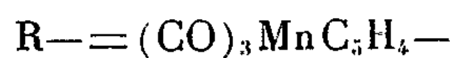
L'amide (VIII) subit aisément l'acoolyse : chauffé dans le méthanol anhydre, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique sec, il fournit quantitativement le chlorhydrate d'amino-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle (IX). Ce chlorhydrate s'hydrolyse par chauffage au contact de l'eau, le passage à l'amine libre est facilité par l'addition d'un tampon de pH 7.

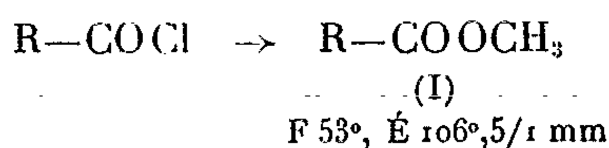
L'amino-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle présente une réactivité chimique voisine de celle des amines nucléaires aromatiques. Nous avons, par action de l'anhydride acétique et du chlorure de benzoyle dans la pyridine, préparé l'amide acétique et l'amide benzoïque (X).

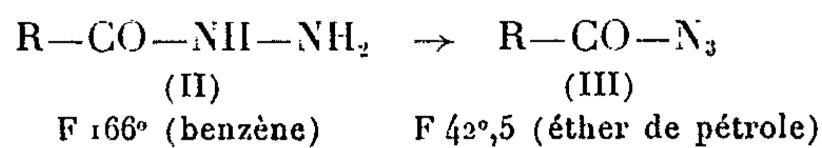
....

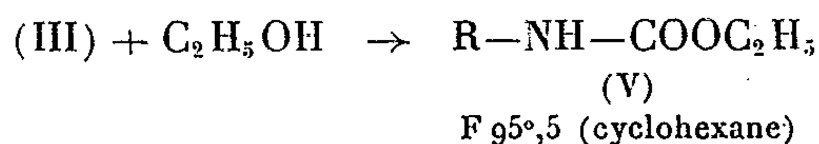
Le chlorhydrate (IX), en suspension dans un hydracide dilué est oxydé par l'acide nitreux. Il fournit à basse température une solution de sel de diazonium, de faible stabilité, se décomposant rapidement au contact des sels cuivreux. Nous avons observé, en opérant dans l'acide bromhydrique, la formation en faible quantité d'un liquide jaune, volatil,

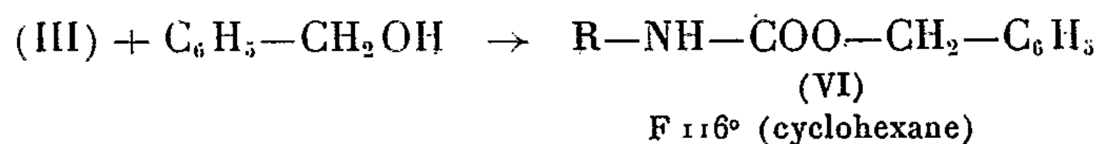


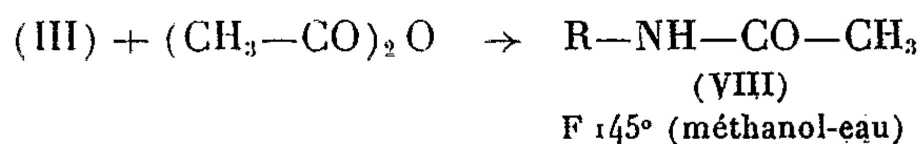


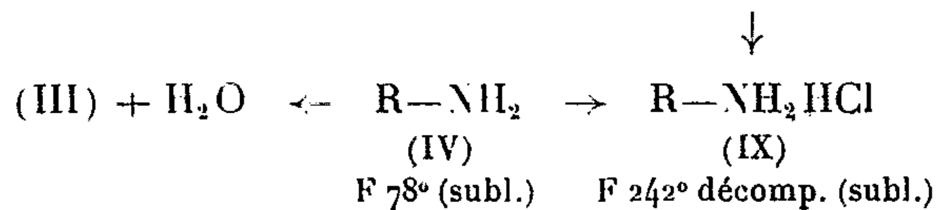


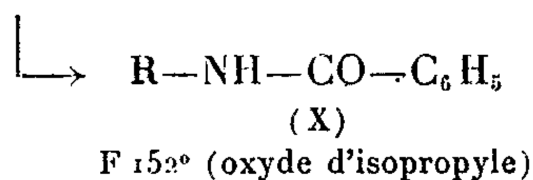


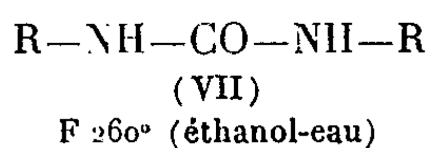












entraînable par les solvants organiques, d'odeur camphrée. Ce liquide contient du manganèse et donne un test de Beilstein positif. La présence d'une fraction importante de cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle, formé par désamination nitreuse, rend difficile l'isolement de cette substance à l'état pur.

(*) Séance du 24 juin 1963.

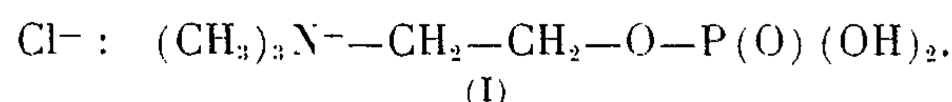
(1) J. Kozikowski et M. Cais, Communication privée.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lille.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et propriétés du chlorure de (dichlorophosphoryl)-éthyl-triméthylammonium.* Note (*) de M. **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

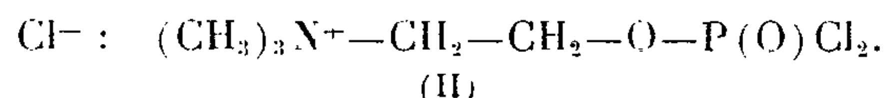
Le chlorhydrate de choline réagit sur l'oxychlorure de phosphore pour donner le chlorure de (dichlorophosphoryl)-choline. L'action de l'eau et des alcools provoque la formation de chlorure de 2-chloroéthyl-triméthylammonium. La pyridine donne un composé d'addition.

Plimmer et Burch (¹) ont essayé de préparer le chlorure de phosphorylcholine (I) par action du chlorhydrate de choline sur l'oxychlorure de phosphore à une température voisine de 0°C, suivie de l'hydrolyse du produit obtenu :



$$Cl^- : \ (CH_3)_3N^+—CH_2—CH_2—O—P(O)(OH)_2. \quad (I)$$

Ils échouèrent car l'action du chlorhydrate de choline sur l'oxychlorure de phosphore est très lente à 0°C et le rendement pratiquement nul. Nous avons repris cette réaction avec l'intention d'isoler le produit intermédiaire (II) :

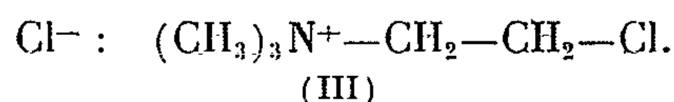


$$Cl^- : \ (CH_3)_3N^+—CH_2—CH_2—O—P(O)Cl_2. \quad (II)$$

Nous avons mélangé à l'abri de l'humidité 64 g de chlorhydrate de choline et un grand excès d'oxychlorure de phosphore (110 g). Le chlorhydrate de choline se dissout entièrement quand on agite. Une réaction très exothermique démarre au bout de 3 ou 4 mn. Nous refroidissons alors énergiquement le mélange réactionnel — en continuant d'agiter — afin que la réaction ne devienne pas trop violente. La température monte néanmoins à 90°C; de l'acide chlorhydrique se dégage. Quand la réaction paraît devenir moins vive, nous chauffons à reflux le mélange réactionnel pendant 3 ou 4 h jusqu'à ce que la température soit montée à 115°C environ et que le dégagement d'acide chlorhydrique ait pratiquement cessé. Nous laissons alors refroidir. Au bout de quelques heures, un abondant précipité apparaît. Les cristaux sont soigneusement essorés à l'abri de l'humidité, lavés avec du benzène et séchés sous vide sur soude. Nous obtenons des cristaux incolores, assez hygroscopiques, solubles avec décomposition dans l'eau, l'alcool ou l'acétone, insolubles dans l'éther ou le benzène. La réaction de décomposition dans l'acétone est suffisamment lente pour qu'on puisse recristalliser le produit dans ce solvant. Ce composé est peu stable à la température ordinaire. Sa composition est celle du chlorure de (dichlorophosphoryl)-éthyl-triméthylammonium [chlorure de (dichlorophosphoryl)-choline] (II).

Analyse : $C_5H_{13}O_2NPCl_3$, calculé %, C 23,41; H 5,07; Cl 41,52; P 12,08; trouvé %, C 23,44; H 4,57; Cl 42,09; P 12,33.

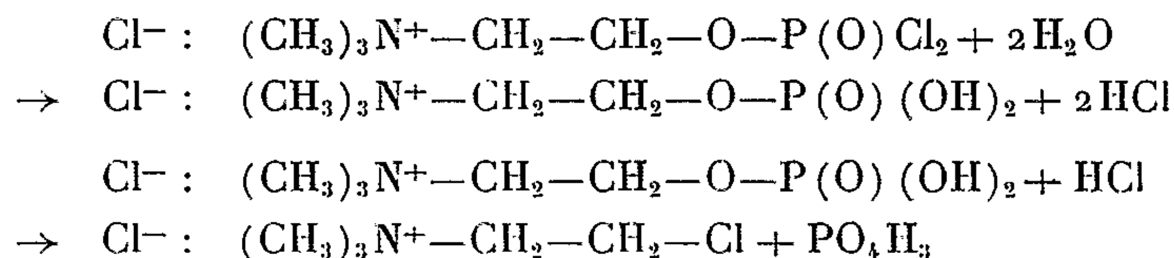
Action de l'eau. — Le chlorure de (dichlorophosphoryl)-choline (II) se dissout aisément dans l'eau; au bout de 3 ou 4 mn, une réaction assez violente se déclenche et une grande quantité d'acide chlorhydrique se dégage. Après refroidissement, nous éliminons l'excès d'eau. Il reste des cristaux incolores à surface un peu visqueuse. L'analyse chromatographique bidimensionnelle sur papier Arches n° 302 (premier solvant : alcool ammoniacal; deuxième solvant : butanol acétique), nous a montré que nous avions affaire à un mélange d'acide phosphorique et de chlorure de 2-chloroéthyl-triméthylammonium (chlorhydrate de chlorocholine) (III) :



$$Cl^- : \ (CH_3)_3N^+—CH_2—CH_2—Cl.$$
(III)

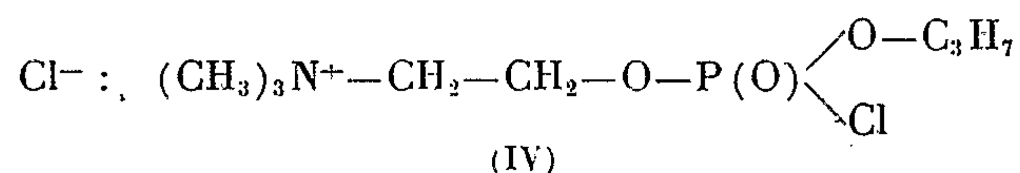
Ce résultat a été corroboré par l'obtention, à partir des cristaux bruts, de (III), de reineckate de chlorocholine et de phosphate dibarytique PO_4HBa.

On peut interpréter ainsi la réaction précédente : le chlorure de (dichlorophosphoryl)-choline (II) s'hydrolyse et la moitié de l'acide chlorhydrique formé attaque la liaison P—O—C, le chlore se fixant sur l'atome de carbone, tandis que le reste de l'acide chlorhydrique se dégage.



$$Cl^- : \ (CH_3)_3N^+—CH_2—CH_2—O—P(O)Cl_2 + 2H_2O$$
$$\rightarrow Cl^- : \ (CH_3)_3N^+—CH_2—CH_2—O—P(O)(OH)_2 + 2HCl$$
$$Cl^- : \ (CH_3)_3N^+—CH_2—CH_2—O—P(O)(OH)_2 + HCl$$
$$\rightarrow Cl^- : \ (CH_3)_3N^+—CH_2—CH_2—Cl + PO_4H_3$$

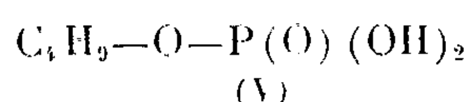
Action des alcools. — Le chlorure de (dichlorophosphoryl)-choline (II) se dissout très aisément dans les alcools. Il ne semble pas y avoir de réaction à froid. Nous avons placé dans un ballon 12,8 g de chlorure de (dichlorophosphoryl)-choline (1/20 mole) et une solution toluénique de 3 g de propanol (1/20 mole) et nous avons chauffé doucement à l'abri de l'humidité. Une réaction assez vive se déclenche vers 70°C et de l'acide chlorhydrique se dégage. On continue à chauffer pendant 1 h 30 mn. Après refroidissement, on décante le liquide surnageant. Il reste des cristaux à surface un peu pâteuse, solubles dans l'eau et l'alcool. L'analyse de ces cristaux bruts donne des pourcentages qui paraissent correspondre à ceux du chlorure de propyl-(chlorophosphoryl)-choline (IV).



$$Cl^- : \ (CH_3)_3N^+—CH_2—CH_2—O—P(O)\langle^{O—C_3H_7}_{Cl}$$
(IV)

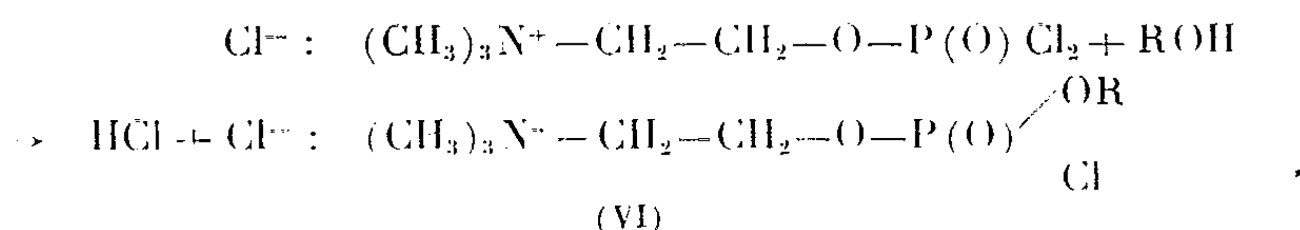
Analyse : $C_8H_{20}O_3PNCl_2$, calculé %, Cl 25,36; P 11,07; trouvé %, Cl 25,62; P 11,43.

Cependant l'analyse chromatographique bidimensionnelle du produit de l'action de l'eau sur les cristaux provenant de la réaction entre le butanol et le chlorure de (dichlorophosphoryl)-choline nous a permis de déceler de l'acide phosphorique, du phosphate monobutylique (V) et du chlorhydrate de chlorocholine (III).

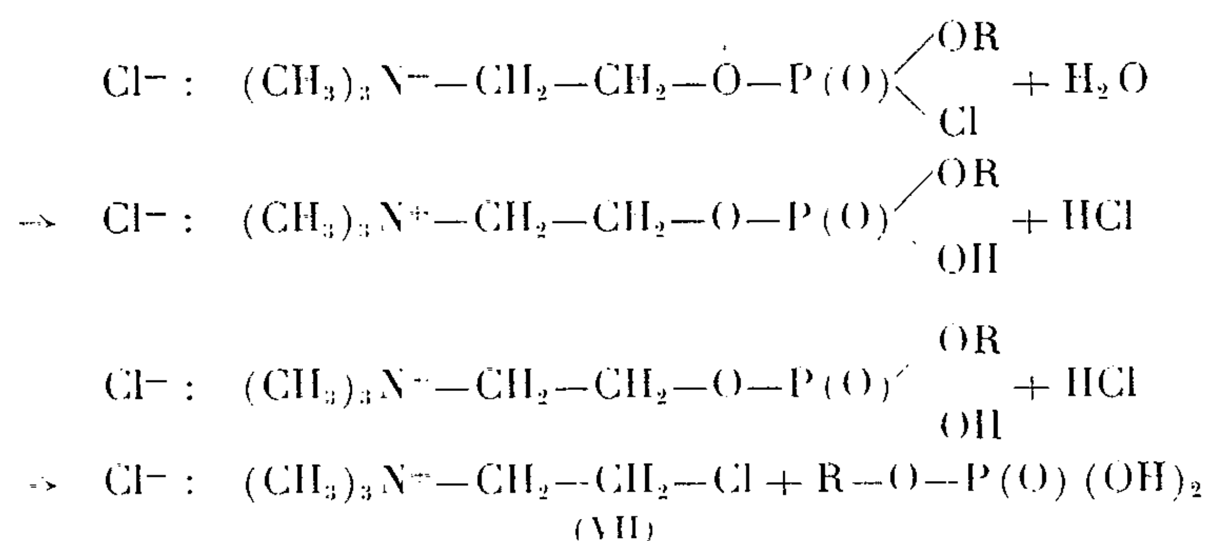


Le schéma de la réaction est ici plus difficile à établir :

— On peut penser que l'alcool réagit avec une partie au moins du chlorure de (dichlorophosphoryl)-choline :

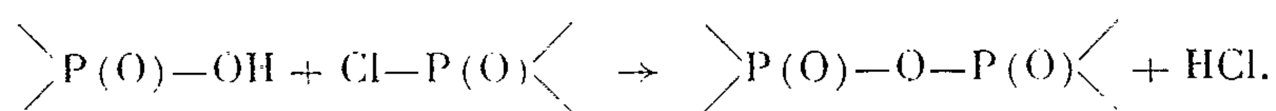


— Lors de l'action de l'eau, l'hydrolyse des fonctions chlorure d'acide restantes produit de l'acide chlorhydrique qui, attaquant la liaison ester de choline P—O—C, donne naissance au cation chlorocholine :



— Quant à l'acide phosphorique, il proviendrait de l'hydrolyse, soit du chlorure de (dichlorophosphoryl)-choline non estérifié par l'alcool, soit du phosphate monoalcoylique (VII).

Ce schéma n'est pas à l'abri de toute critique. Il suppose que le chlorure d'alcoyl-(chlorophosphoryl)-choline (VI) se forme effectivement et que la coupure de la liaison ester de choline P—O—C n'a lieu qu'*au cours de l'hydrolyse* : ceci n'est qu'une hypothèse ; le meilleur argument en sa faveur est le dégagement d'acide chlorhydrique au cours de l'action de l'alcool sur le dichlorure. Pour rendre compte de ce dégagement tout en admettant que (VI) est détruit aussitôt formé, il faut imaginer un processus comportant la formation de liaisons P—O—P :



Action des amines tertiaires. — Le chlorure de (dichlorophosphoryl)-choline (II) donne avec la pyridine, sans solvant ou dans l'acétone anhydre, un composé d'addition similaire à ceux obtenus avec les dichlorures d'alcoyl-phosphoryle ([2]).

Analyse : $C_{15}H_{23}O_2PNCl_3$, calculé %, Cl 25,69; P 7,47; trouvé %, Cl 26,21; P 7,30.

(*) Séance du 24 juin 1963.

([1]) R. H. A. PLIMMER et W. J. N. BURCH, *Biochem. J.*, 31, 1937, p. 398.

([2]) J. NAVECH et J.-P. VIVES, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1754.

(C. N. R. S., Faculté des Sciences, Toulouse.)

MINÉRALOGIE. — *A propos d'une forme atypique de magnétite dans le minerai de fer de l'Ordovicien inférieur de Bretagne.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Chauvel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'existence d'associations entre la maghémite et une forme anisotrope de magnétite permet de considérer celle-ci comme un stade intermédiaire dans les processus d'oxydation de la magnétite typique.

Étudiant le minerai de fer ordovicien de la région de Segré (Maine-et-Loire), S. Caillère et F. Kraut (1) ont signalé, en 1956, la présence d'une forme atypique de magnétite légèrement anisotrope, et assez fréquente dans certains échantillons. J'ai retrouvé cette forme de magnétite dans le minerai de fer de l'Ordovicien inférieur du Sud de Rennes (Ille-et-Vilaine), recoupé par une série de sondages profonds exécutés entre Bain-de-Bretagne (Ille-et-Vilaine) et Congrier (Mayenne) (2). Je crois intéressant de signaler ici, et de décrire, des associations minéralogiques susceptibles d'éclairer l'origine de cette magnétite anisotrope.

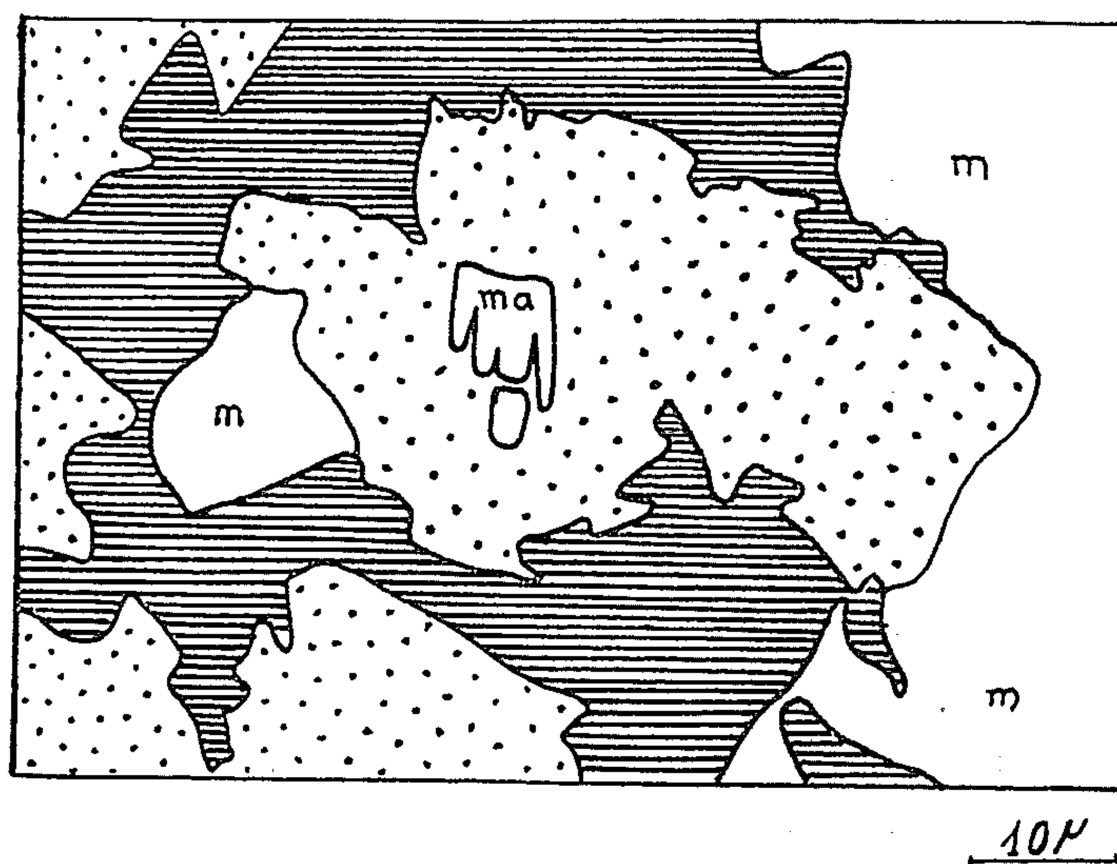
L'Ordovicien inférieur de la région du Sud de Rennes est représenté par le grès armoricain; un niveau gréso-schisteux décrit par F. Kerforne, en 1914 (3), sous le nom de schistes intermédiaires, sépare le grès armoricain inférieur et le grès armoricain supérieur. Le grès armoricain inférieur renferme plusieurs couches de minerai de fer dont les quatre principales sont désignées, de haut en bas, par les lettres A, B, C et D. Les associations minéralogiques décrites ici ont été observées dans le minerai de la couche A, recoupé à environ 113 m de profondeur par un sondage implanté à 1500 m au Sud-Sud-Est de Senonnes (Mayenne).

Les échantillons provenant de la couche A, observés en lumière réfléchie, se révèlent très riches en magnétite. Cette magnétite a été le siège d'importants phénomènes d'oxydation aboutissant à la formation de maghémite; celle-ci se présente le plus souvent en nuages ou en facules au sein des éléments magnétiques; parfois, lorsque l'oxydation a été plus poussée, la transformation est presque complète. Dans ce cas on peut observer, dans les éléments de maghémite, des éléments irréguliers de magnétite qu'on peut considérer comme des îlots respectés par l'oxydation. Certains de ces éléments présentent des caractères optiques atypiques permettant de les identifier avec la forme de magnétie décrite à Segré : une teinte de lumière réfléchie naturelle plus jaune que la teinte rosée habituelle de la magnétite, et une anisotropie légère mais très nette dans l'huile, en lumière polarisée.

Il faut noter par ailleurs qu'on observe fréquemment, des zones irrégulières, légèrement anisotropes, dans des éléments magnétiques ne présentant pas de traces de transformation en maghémite; l'observation de ces zones est assez difficile à sec, par suite du peu de différence existant

entre les teintes en lumière naturelle et de la faiblesse de l'anisotropie; dans l'huile, la magnétite typique brunit assez nettement, rendant l'identification de la magnétite atypique plus aisée; d'autre part, l'anisotropie devient plus nette.

La forme anisotrope de magnétite se présente donc, soit en zones irrégulières dans des éléments de magnétite typique, soit en reliquats dans



Élément de maghémite avec îlots résiduels de magnétite (*m*) et de magnétite anisotrope (*ma*).
En pointillé : maghémite; en hachuré : gangue.

des éléments de maghémite provenant de l'oxydation de la magnétite originelle. Ces divers types d'associations permettent de penser que la magnétite anisotrope représente un des premiers stades de la transformation par oxydation de la magnétite typique, le phénomène complet donnant successivement naissance à la magnétite anisotrope, puis à la maghémite et enfin à l'hématite.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) S. CAILLÈRE et F. KRAUT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1499.

(2) La Société des mines de fer de Saint-Pierremont (Mancieulles, Meurthe-et-Moselle) a bien voulu me permettre d'utiliser le matériel fourni par ses sondages.

(3) F. KERFORNE, *Comptes rendus*, 159, 1914, p. 759.

(*Faculté des Sciences de Rennes, Laboratoire de l'Institut de Géologie.*)

MINÉRALOGIE. — *Mesures d'âges par la méthode des plombs isotopiques de quelques minéraux récents.* Note (*) de M. CHARLES KOSZTOLANYI, présentée par M. Marcel Roubault.

La méthode de mesure par activation utilisée à Nancy pour la détermination des rapports isotopiques des plombs radiogéniques de pechblende a été améliorée. On peut maintenant analyser avec précision les minéraux de formation récente. Des chalcolites et autunites tertiaires et quaternaires ont été étudiées. Les résultats prouvent que dans le mélange chalcolite-autunite, les autunites sont toujours plus âgées que les chalcolites.

Un essai précédent ([1]) avait montré qu'il était possible d'utiliser la méthode de mesure directe ([2]) de rapports isotopiques du plomb radiogénique des minéraux uranifères de formation secondaire.

Cependant, une mise au point plus complète était nécessaire car la précision obtenue n'était pas suffisante pour donner un résultat indiscutable. Une importante amélioration a été apportée tant dans la préparation de l'activateur que dans la technique analytique proprement dite. Les détails de cette méthode améliorée seront publiés dans une Thèse qui doit être soutenue prochainement. Les quantités de plomb nécessaires à la marche normale de l'analyse ont été considérablement réduites et la température de travail du filement a pu être abaissée de façon importante ce qui diminue les fluctuations dues aux variations thermiques.

Les analyses isotopiques ont porté sur les minéraux suivants fournis par la Compagnie Française des Minerais d'Uranium :

44.	Chalcolite	Origine Margabal près d'Entraygues (Aveyron)
	Autunite	» »
45.	Chalcolite	Origine Crozant (Creuse)
	Autunite	»
45 *bis*.	Chalcolite	»
	Autunite	»
46.	Oxydes noirs	Les Pierres-Plantées

Les échantillons 44, 45 et 45 *bis* présentent un mélange d'autunite et de chalcolite qui a été séparé à la pince sous loupe binoculaire.

Les résultats des analyses d'âges sont groupés dans le tableau suivant :

Réf.	Nature.	Age (M. A.) Age 207/206.	Age 207/235.	Age 206/238.	Age chimique.
44.	Chalcolite	5	1,8	1,7	2
	Autunite	17	–	–	–
45.	Chalcolite	1	15	15,5	16
	Autunite	1	30,7	32,3	33,75
45 *bis*.	Chalcolite	1	14	14,6	15,2
	Autunite	1	39,7	44,7	43,3
46.	Oxydes noirs	1	23,5	28	29

On constate sur ce tableau :

1° que pour chaque échantillon, l'autunite a un âge supérieur à la chalcolite correspondante;

2° qu'en général l'âge 206/238 est supérieur à l'âge 207/235 ce qui proviendrait d'un apport de plomb 206 dû en partie à la circulation du radon.

Ce déséquilibre entraîne, pour les âges 207/206, des valeurs inférieures à la réalité.

Ce sont les âges 207/235 qui sont les plus vraisemblables. On retiendra donc comme période de formation :

Pour l'échantillon 44.	Chalcolite.......	Fin tertiaire, début quaternaire
	Autunite........	Pliocène, Miocène
» » 43.	Chalcolite.......	Fin Miocène
	Autunite........	Milieu Oligocène
» » 43 *bis*.	Chalcolite.......	Fin Miocène
	Autunite........	Limite Oligocène-Éocène
» » 46.	Oxydes noirs....	Début Miocène

Les échantillons mesurés se sont donc formés dans la deuxième moitié du Tertiaire et à la limite Tertiaire-Quaternaire.

La méthode de mesure par activation peut maintenant être appliquée avec succès aux minéraux uranifères de formation récente. Une extension de cette méthode à la mesure directe du plomb radiogénique des zircons et des autres minéraux radioactifs des roches est en cours et les résultats déjà obtenus sont excellents. Ils feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(¹) G. Durand et G. Jurain, *Bull. Soc. franç. Minér. et Cristal.*, 85, 1962, p. 90-91.

(²) G. Durand, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1032.

(*Centre de Recherches radiogéologiques de l'Université de Nancy.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la découverte de kératophyres et de tufs kératophyriques intercalés dans les lydiennes de la base du Viséen à Las Cabesses (Ariège).* Note (*) de MM. **Jean Boulador**, **Georges Machairas** et **Jean-Pierre Prouhet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des sondages récemment faits par le B. R. G. M. (¹) dans le gisement de manganèse de Las Cabesses (Ariège) ont montré l'existence d'un volcanisme kératophyrique associé aux radiolarites de l'extrême base du Viséen.

On sait que les amas manganésifères de Las Cabesses se situent à la partie supérieure des calcaires « griottes », dans un faciès surtout dolomitique, recouvert par une alternance de lydiennes et de schistes carburés à nodules phosphatés.

Les « griottes », qui sont ici d'âge famennien (²), correspondent à des conditions de sédimentation très instables, en mer peu profonde (³). Nous avons trouvé dans les dolomies des débris de Lamellibranches et d'Encrines, et des restes d'Algues dont certains évoquent des Microcodium (⁴).

Après une lacune possible du Tournaisien inférieur (⁵), lacune attribuée ailleurs à une émersion (⁶) dont on n'observe pas de trace ici, les « griottes » qui se chargent en interlits schisteux, sont recouverts par un mince niveau (0,20 à 1 m) de schistes carburés à nodules phosphatés, supportant une douzaine de mètres de lydiennes noires à fines intercalations des mêmes schistes; cet horizon sombre dans lequel abondent les restes de radiolaires représente la base du Viséen.

C'est dans les premiers mètres des lydiennes noires et en dehors des intercalations schisteuses que les sondages ont révélé l'existence de plusieurs niveaux de kératophyre, épais de 1 à 3 m, ainsi que de passées centimétriques de tuf kératophyrique.

Il s'agit d'un kératophyre quartzifère, comportant des phénocristaux (1-2 mm) d'oligoclase très proche de l'albite (An, 7 à 12 %), dans une pâte gris vert, formée de microlites du même feldspath, avec un peu de quartz interstitiel, de biotite chloritisée, d'apatite et de rutile. La plupart des échantillons présentent de nombreuses vacuoles remplies de calcite. Les minéraux secondaires sont essentiellement : chlorite, épidote, zoïsite et calcite; la séricite est rare. De nombreuses microfissures sont remplies de quartz et d'albite néoformés.

La même roche, mais sans vacuoles, se présente en filons de 1 à 8 m de puissance dans les « griottes » sous-jacents (grange d'Enderre et travers-bancs 116). L'échantillon le plus frais, recueilli en surface près de la grange d'Enderre, a donné l'analyse suivante (laboratoire B. R. G. M., Paris) (%) : SiO_2, 64,60; Al_2O_3, 18,80; Fe_2O_3, 0,05; FeO, 2,35; MnO, 0,05; MgO, 1,40; CaO, 0,80; Na_2O, 6,00; K_2O, 1,25; TiO_2, 0,45; P_2O_5, 0,11; H_2O, + 3,20; H_2O, — 0,20.

Les tufs kératophyriques associés aux lydiennes montrent en lame mince de nombreux cristaux brisés d'albite, et des fragments de quartz corrodé, de biotite décolorée, d'apatite et de zircon, dans une matrice chloritisée.

Les kératophyres de Las Cabesses sont à rapprocher des porphyrites signalées par J. Keizer dans le Viséen de l'Arize oriental ([2]). Par ailleurs, H. J. Zwart a décrit les roches filoniennes de ce type dans le Carbonifère du massif de Saint-Barthélémy ([7]).

L'existence d'un volcanisme d'âge dinantien, reconnue dans le Sud de l'Espagne ([8]) et en Corse ([9]), avait été notée par B. Gèze dans la Montagne Noire ([10]).

Plus récemment, A. Ovtracht a décrit dans le Viséen du Monthoumet ([11]), des intercalations de cinérites, qui ont été retrouvées dans les Pyrénées [([8]), ([12])], toujours associées aux lydiennes, mais à un niveau plus élevé que celui dont il s'agit ici.

Il est intéressant de pouvoir préciser maintenant la nature du volcanisme du Viséen de l'Ariège, c'est-à-dire son caractère kératophyrique. On sait en effet que les kératophyres présentent un développement considérable dans les séries dévono-dinantiennes d'Europe, et que leur rôle métallogénique est important, en particulier en ce qui concerne les gisements stratiformes de fer et de manganèse.

Nos observations tendent ainsi à confirmer l'opinion de H. Pélissonnier ([13]) sur le caractère probablement sédimentaire exhalatif des couches manganésifères des Hautes-Pyrénées liées aux lydiennes carbonifères, dans le prolongement des mêmes assises que celles de Las Cabesses.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) B. Passaqui, M. Bernatzky, J. P. Prouhet et Ch. Guiraudie, *Étude des minéralisations manganésifères de la concession de Las Cabesses (Ariège)* (*Rapport inédit B. R. G. M.*, A 1947, 1962).

(2) J. Keizer, *Leids. Geol. Med.*, 518, 1953, p. 229-253.

(3) A. Ovtracht et E. Fournié, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 6, 1956, p. 71-80.

(4) E. Marie, qui a bien voulu les examiner, nous a signalé la liaison possible de ces algues avec le strontium, dont la présence (plus de 10 millionièmes) a été décelée par spectrographie dans les mêmes échantillons (laboratoire B. R. G. M., Paris).

(5) W. Ziegler, *N. Ib. Geol. Paläont.*, Mh, 7, 1959, p. 289-309.

(6) J. L. Jaeger, A. Ovtracht et P. Routhier, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 638.

(7) H. J. Zwart, *Leids. Geol. Med.*, 518, 1953, p. 1-228.

(8) A. Ovtracht, *Esquisse paléogéographique d'une province ferromanganésifère viséenne de la Mésogée du Sud-Ouest* (Congrès Oviedo, 1962) (sous presse).

(9) S. Krylatov, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 158-159.

(10) B. Geze, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1163.

(11) A. Ovtracht, *Paléogéographie du massif primaire du Mouhoumet (Aude)* (*Rep. 21th sess. Intern. Geol. Congr. Norden*, part XII, 1960, p. 56-64).

(12) S. Krylatov, *Note préliminaire sur les jaspes dinantiens des Pyrénées et leur cortège* (*Bull. Soc. géol. Fr.*, 1963) (sous presse).

(13) H. Pélissonnier, *Caractère syngénétique du manganèse des Hautes-Pyrénées* (*XXe Congrès intern. Géol.*, Mexico, Symposium Mn, V, 1956, p. 174-195).

(Bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières.

GÉOLOGIE. — *Précision nouvelle sur la position stratigraphique des* Colomiella (*Calpionelles* s. l.). Note (*) de MM. **Jacques Sigal** et **Maurice Lys**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En reprenant l'étude de matériaux anciennement récoltés dans le Crétacé inférieur du Jura, le premier auteur a pu observer dans des calcaires « barrémiens » du versant oriental du chaînon du Vuache (feuille Saint-Julien-en-Genevois, 1/20 000, n° 6) (¹) à l'Est de Bellegarde, une section appartenant à ce genre très particulier de Calpionnelles.

Le matériel est constitué par une calcarénite sableuse, avec débris d'Échinodermes, Lamellibranches, Bryozoaires, et nombreux fragments calcaires, aux contours tantôt arrondis tantôt anguleux. C'est dans deux de ces fragments qu'on observe, d'une part une section de *Colomiella*, d'autre part une section d'un Orbitolinidé dont la présence permet de serrer de plus près l'âge et l'extension des *Colomiella*. La nature de ces calcaires témoigne peut-être certes d'une reprise de couches déjà sédimentées, comme cela est fréquemment observé dans ces faciès détritiques, mais il ne semble pas que le « remaniement » soit d'une ampleur telle qu'il puisse mettre en question gravement la déduction qu'on veut tirer quant à l'âge de ces couches. Celles-ci terminent la série « urgonienne » de la région, affleurant dans une

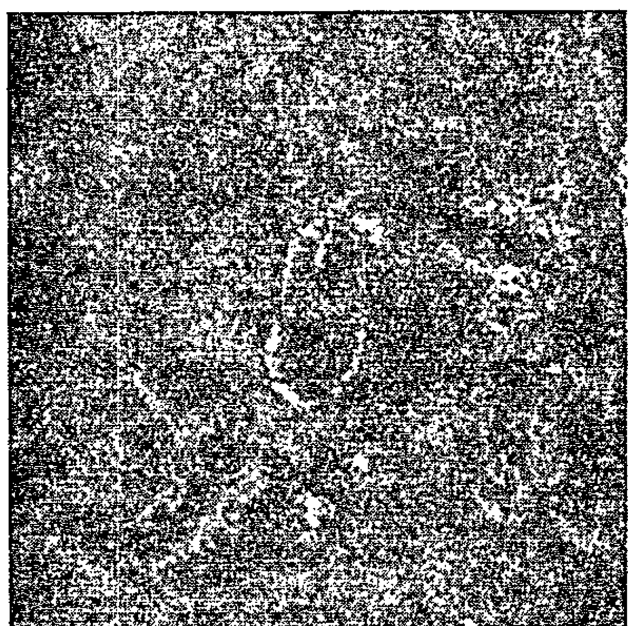


Fig. 1.

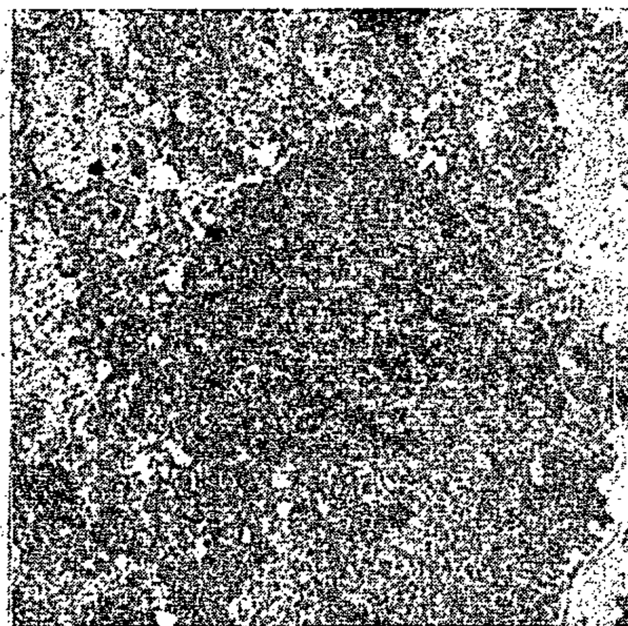


Fig. 2.

Fig. 1. — *Colomiella mexicana* Bonet. (G × 120.)
Fig. 2. — *Dictyoconus* cf. *arabicus* Henson. (G × 20.)

petite carrière près du village de Chevrier; certains bancs de calcaires à très fins débris renferment, en outre, des *Iraqia* sp. (*fig.* 3-5) beaucoup plus grandes que *I. simplex* (Henson), mais de paramètre H/D = 0,8 (hauteur/diamètre).

Les Orbitolinidés associés aux *Colomiella* étudiés par le second auteur, comptent plusieurs sections assez mal conservées; l'une d'elles (*fig.* 2)

est à rapprocher de *Dictyoconus arabicus* Henson; cependant, l'absence de section transversale ne permet pas d'être affirmatif, et l'on pourrait penser aussi à un *D. reicheli* Guillaume, par son aspect plus frustre; néanmoins le paramètre D/H, égal à 1,3 (1,75/1,37 mm), est plus proche de celui de *D. arabicus*. De toutes façons, la répartition stratigraphique à envisager est sensiblement identique pour les deux : Barrémien-Aptien inférieur.

Le genre *Colomiella* Bonet est représenté (*fig.* 1) par une section qui est très probablement celle d'une *C. mexicana* Bonet, 1956, avec son col plus étroit que la *lorica*, celle-ci cordiforme montrant sa largeur maximale plus

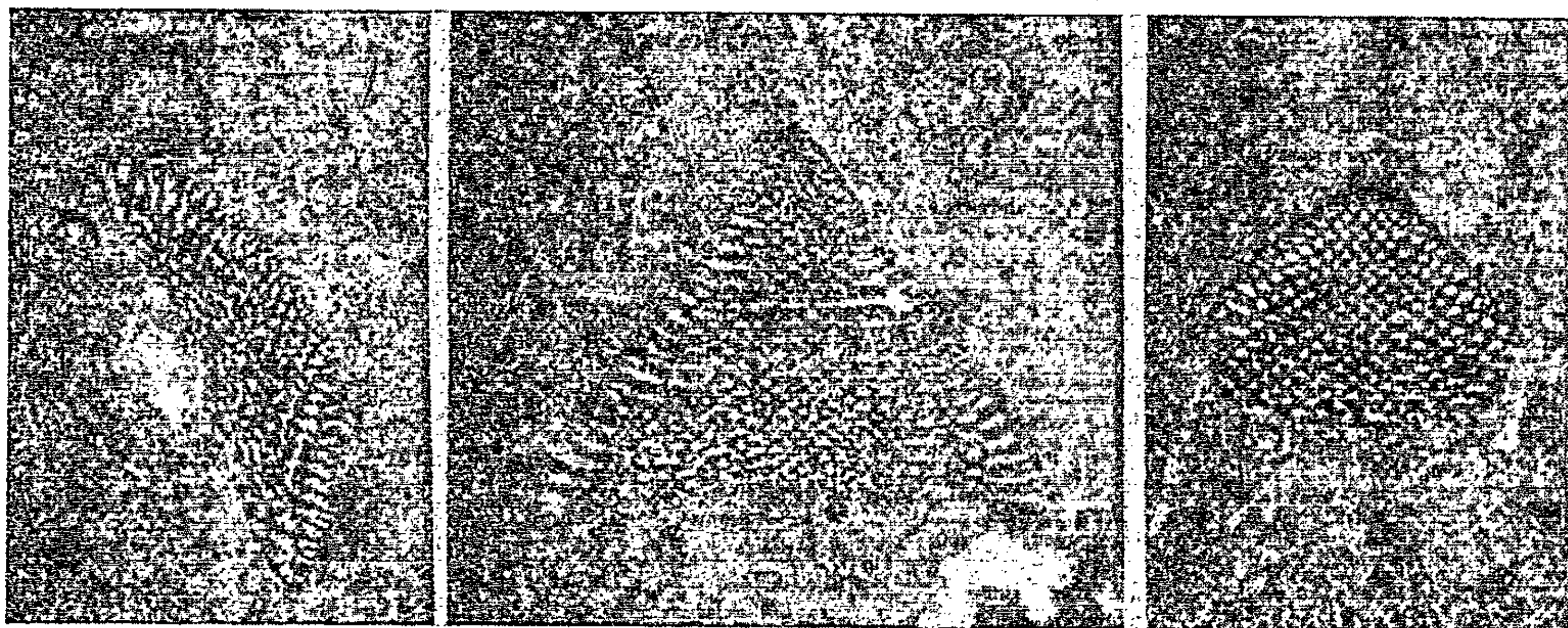


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 3, 4 et 5. — *Iraqia* sp. (G × 20.)

près de la base du col que de l'apex, avec en outre une paroi du col d'épaisseur uniforme et une paroi de *lorica* légèrement épaissie près de l'insertion du col; cependant, le caractère segmenté du col n'est guère appréciable, à cause de la conservation défectueuse du fossile probablement.

Cette espèce, en particulier, est connue déjà de Tunisie (3) où elle n'est pas datée et elle a été décrite au Mexique dans des couches attribuées au Gargasien [(2), *voir* aussi (3)], d'après des faunes d'Ammonites.

Les observations apportées par les couches de la carrière de Chevrier permettent ainsi d'étendre vers le bas à tout l'Aptien au moins, peut-être jusqu'au Barrémien, l'extension verticale de cette petite Calpionnelle.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) P. Poujol, *Diplôme*, École Nationale Supérieure du Pétrole et Faculté des Sciences, Lyon, 1952.

(2) F. Bonet, *Assoc. Mex. Geolog. Petroleros, Boletin*, 7, 1956, nos 7-8, p. 389-488, 31 planches, 4 figures.

(3) J. Bolze, G. Colom et J. Sigal, *Rev. Micropaléont.*, 2, 1959, no 1, p. 50-52, 1 planche

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

GÉOLOGIE. — *Ages de la pechblende de Chameane (Puy-de-Dôme).* Note (*) de MM. **Georges Durand** et **Henri Sanselme**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Cette pechblende minéralise des filons de quartz dans des anatexites, près d'un pointement de granite du Livradois. Deux générations de pechblende apparaissent au microscope. L'étude géochronologique les confirme, montre que la plus ancienne s'est mise en place en même temps que le granite, que la plus récente est contemporaine de la plupart des autres pechblendes du Nord-Est du Massif Central.

Le gîte de Chameane (Puy-de-Dôme) est situé sur le flanc occidental du Livradois, 12 km à l'Est d'Issoire, entre les villages de Chameane et de Saint-Genès-la-Tourette. Les terrains encaissants appartiennent à la série des anatexites du Livradois, orientées ici selon Nord-Ouest, avec déversement général vers Nord-Est. Les anatexites sont traversées par de nombreux pointements granitiques d'âge westphalien supérieur, qui développent autour d'eux des auréoles de migmatisation (1).

C'est dans une de ces auréoles, non loin de la bordure d'un pointement granitique, qu'ont été découverts, en 1963, les indices uranifères de Chameane. Ils se rattachent à un faisceau de filons de quartz enfumés et mâchoirés, passant localement à l'améthyste gemme. Près de la surface existent dans le quartz des lentilles de pechblende massive et fraîche, largement concrétionnée, dont la puissance a dépassé 40 cm. Les études métallogéniques faites par la Division du Forez et le Laboratoire de Minéralogie du C. E. A., ont montré les caractéristiques suivantes, sur une vingtaine d'échantillons :

Entre deux venues quartzeuses, s'est développée une première pechblende en petits sphérolithes, eux-mêmes enveloppés dans une pechblende de plus grande taille, dont les sphérolithes peuvent atteindre 10 cm de diamètre, en concrétion d'une parfaite régularité. Des reprises quartzeuses s'observent fréquemment, de même que tous les stades intermédiaires entre pechblende et gummite.

Au quartz sont associés : de la pyrite, de la chalcopyrite, avec des produits de cémentation en chalcocite et néodigénite, de cuivre natif avec cuprite et ténorite connexes.

Ainsi, cohabitent deux générations de pechblende en gangue quartzeuse dont une, nettement hypogène, a subi une cémentation poussée comme en témoignent les minéraux cuprifères. Il devenait dès lors intéressant de comparer les âges des deux venues uranifères, qu'on a séparées au Laboratoire du Centre de Recherches radiogéologiques de Nancy.

Les analyses chimiques montrent deux compositions différentes. La pechblende « ancienne » présente des teneurs en plomb et en uranium plus faibles que l'autre : Pb, 0,98 contre 2,64 %; U, 13,88 contre 68,85 %.

Les analyses isotopiques ont été réalisées par G. Durand selon la méthode du filament activé ([2]), sans extraction préalable du plomb. Elles montrent une nette différence entre les deux plombs radiogéniques.

	$\frac{Pb\,207}{Pb\,206}$.	$\frac{Pb\,206}{U\,238}$.	$\frac{Pb\,207}{U\,235}$.	% Pb radiog.
Pechblende « ancienne »........	0,060116	0,048362	0,40034	62,04
» « récente ».........	0,055305	0,036153	0,27585	85

Les résultats de l'analyse isotopique et de l'analyse chimique conduisent aux équivalences d'âge suivantes :

	Age			
	chimique.	$\frac{207}{206}$.	$\frac{207}{235}$.	$\frac{206}{238}$.
Pechblende « ancienne »........	333 ± 6	621 ± 66	346 ± 17	307 ± 3
» « récente ».........	248 ± 3	436 ± 63	251 ± 10	225 ± 2

Les observations métallogéniques sont donc bien confirmées, pour chacun des rapports isotopiques. Par contre, ces rapports montrent des âges discordants de la forme

$$\frac{206}{238} < \frac{207}{235} \ll \frac{207}{206}.$$

Il peut y avoir eu, soit gain d'uranium, soit plus vraisemblablement perte de plomb provoquée par un départ de radon. Une étude au spectromètre γ n'a pas permis de montrer un déséquilibre très important.

Conclusion. — Il est intéressant de montrer la convergence des observations métallogéniques et des mesures géochronologiques. En valeur absolue, si l'on retient comme étant le plus probable les âges définis à partir des rapports 207/235, on obtient :

Pechblende ancienne..............	346 ± 17 M. A.
» récente................	251 ± 10 »

ce qui, selon l'échelle de Holmes corrigée par Kulp, mettrait la plus ancienne à la limite Dévonien-Carbonifère (350 ± 10), c'est-à-dire probablement au Tournaisien, et la plus récente au Permien moyen, c'est-à-dire à l'Autunien (limite Autunien-Stéphanien : 270 ± 5 M. A.).

Il est curieux de noter que les âges les plus anciens, correspondant aux rapports des plombs isotopiques 207/206, soit 436 ± 63 et 621 ± 66 M. A. correspondent en gros aux séries de migmatites les plus anciennes du Massif Central et à leur reprise en granitisation, telles qu'elles ont été déterminées à Clermont-Ferrand par Yves Vialette ([3]) (Aubusson : 680-350; Velay : 630-312; Limousin : 450-330).

Quoi qu'il en soit, l'âge le plus probable, établi d'après les rapports Pb 207/U 235, se rapporte à celui de granitisations bien connues.

La plus ancienne correspond à la mise en place dans les migmatites du granite de Chameane de type Courpière, famille des granites du Livradois ([4]) : 337 ± 9 et 328 ± 12 M. A.

La pechblende la plus récente serait contemporaine de la phase minéralisée majeure du gîte uranifère des Bois Noirs (G. Durand). Elle serait postérieure aux granitisations les plus récentes, et contemporaine de la phase terminale du mouvement hercynien, dont la géologie a démontré la liaison avec de nombreuses minéralisations uranifères du Nord-Est du Massif Central.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) Commissariat à l'Énergie atomique. Département des Recherches et Prospections minières. Travaux inédits de la Division du Forez.

(2) G. DURAND, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1032.

(3) Y. VIALETTE, *Ann. Fac. Sc. Clermont*, nº 6 (Géol. minérale), fasc. 6, 1962, 88 pages.

(4) M. ROQUES, H. SANSELME et Y. VIALETTE, 88e *Congrès des Sociétés savantes*, Clermont-Ferrand, 3-7 avril 1963.

(*Commissariat à l'Énergie atomique*
et *Centre de Recherches radiogéologiques*
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

GÉOLOGIE. — *Le volcan de l'île Matthew* (*Nouvelles-Hébrides*). Note (*) de M. **Jean-Marcel Remy**, présentée par M. Roger Heim.

L'île Matthew (ou Mathew) est située dans l'extrême-Sud de l'archipel des Nouvelles-Hébrides (lat. 22°20 S; long. 171°20 E). Elle est inhabitée, d'abord difficile et éloignée des routes maritimes; aussi est-elle restée peu connue jusqu'à nos jours [G. A. Taylor, 1956 (1); N. H. Fisher, 1957 (2)]. La topographie de cette île a été figurée de façon diverse dans les cartes anciennes et cette variation peut être due à des causes naturelles diverses, plus simplement à des levés un peu trop expédiés, comme il fut fréquent autrefois pour d'autres îlots du Pacifique.

Actuellement, l'île présente un relief conique de 500 m de diamètre et de 177 m de hauteur sur le bord Est duquel est greffée une pyramide tronquée à base triangulaire (300 m de côté, 142 m de haut). Cette partie émergée est exclusivement formée de matériaux andésitiques émis au cours de trois phases d'activité.

La première phase volcanique, d'âge indéterminé, est responsable de coulées épaisses sub-horizontales qui subsistent encore dans la partie Est pyramidale de l'île et d'un dyke Nord-Sud situé à la limite Ouest de cette région. Ces formations doivent se prolonger en mer, comme l'indique la présence de hauts fonds à plusieurs centaines de mètres de la côte Est.

Par la suite, une deuxième phase, alimentée par un cratère central, édifie un appareil circulaire où les coulées de lave dominent nettement sur les scories et autres projections. Cette éruption, postérieure au démantellement par l'érosion des formation précédentes, est assez récente puisque les formes volcaniques sont encore bien conservées; elle est certainement antérieure à 1951.

Enfin en 1953, une éruption éventre l'appareil vers le Nord-Ouest et une seule coulée volumineuse émise par l'ancien cratère s'épanche dans la partie ouverte précédemment. Il est vraisemblable que cette coulée soit due au déversement latéral du sommet d'une extrusion très visqueuse. De petits évents situés sur les flancs Ouest et Est de l'appareil et sur les laves obturant l'ancien cratère ainsi qu'un petit orifice sous-marin situé au pied Nord-Ouest de la pyramide ont fonctionné longtemps après la fin de l'éruption.

Pétrographie. — Des échantillons récoltés récemment (stationnaire Tiaré, Marine Nationale, 1958) permettent de fixer la nature des roches de l'île.

Les matériaux rejetés par les trois phases volcaniques sont identiques et consistent en andésite à hypersthène-augite.

Phénocristaux. — Plagioclase zoné formé d'un centre entouré par plusieurs zones recurrentes d'épaisseur variable et d'un fin liséré externe qui pénètre entre les microlites et granules du fond. Les teneurs en andésite

sont les suivantes : centre, 62-52-47 %; zones recurrentes, 52-47 %; liséré, 47-37 %. Le centre contient fréquemment en inclusions de petits cristaux arrondis de clinopyroxène, des plages anguleuses de verre brun ($n < 1{,}53$), des granules de minerai opaque. Ces derniers imprègnent aussi la bordure interne de chaque zone recurrente.

Les cristaux (4 × 2 mm) sont maclés albite polysynthétique et Carlsbad. Ils sont isolés ou groupés en agglomérats.

Il existe aussi de petits phénocristaux plus trapus (1 × 0,5 mm) toujours isolés qui présentent une zonation simple (57-30 % An).

Hypersthène en cristaux aux contours arrondis, légèrement pléochroïque, parfois un peu schillléritisée. Augite un peu corrodée, $2V = 63°$, angle d'extinction $ng/c = 41°$, $r > v$. Ces deux pyroxènes sont à peu près également représentés. Ils forment fréquemment de petits aggrégats avec les petits phénocristaux de feldspath.

Microlites. — Plagioclases très fins, maclés albite zonés 55-30 % An, les bords sont dentelés et pénètrent entre les granules du fond. Hypersthène et clinopyroxène en cristaux arrondis et cristallites. Minerai opaque en plages anguleuses et petits granules.

Entre ces microlites et cristallites apparaît un fond vitreux ($n < 1{,}53$), sub-vitreux ou cryptocristallin, constellé de poussières opaques. On y observe de petites plages d'un feldspath sans forme propre, zoné, $n > 1{,}53$. Par endroits, se développent des zones d'aspect lithophysaire dépourvues de poussières opaques et de minéraux colorés où l'on observe un verre incolore craquelé d'indice bas où se développent des zéolithes peu biréfringents, extinction droite, all. + $2V += 50°$.

	M 2.	M 3.
SiO_2	59,10	58,45
Al_2O_3	18,80	19,10
Fe_2O_3	3,90	4,05
FeO	3,05	2,10
MnO	0,05	0,05
MgO	4,50	4,70
CaO	5,10	6,45
Na_2O	4,30	3,80
K_2O	0,95	0,75
TiO_2	0,30	0,30
P_2O_5	0,15	0,10
H_2O^+ / H_2O^-	0,10	0,10
	100,30	100,40

Analyses : Cl. Dupuy, Service de Géologie Générale, Montpellier.

Les variations autour de ce type portent essentiellement sur la cristallinité, en particulier des microlites. Le fond de la roche montre aussi des zones lithophysaires plus ou moins développées. Parfois le verre prend une plus grande importance jusqu'à constituer la quasi-totalité du fond où

baignent les microlites. Ces variations texturales apparaissent dans tous les matériaux, quelle que soit la phase d'activité.

Deux roches ont été analysées, l'une (M 2) correspond à une andésite très cristalline, l'autre (M 3) à une andésite à fond vitreux.

On peut rapprocher ces roches de la série des tholéites par la présence d'un résidu vitreux quartzofeldspathique constellé de poussières opaques, le développement de plages lithophysaires contenant des zéolithes, la teneur assez élevée en SiO_2 et la présence d'hypersthène normatif.

CONCLUSION. — L'île Matthew, dans sa partie observable, résulte de trois phases d'activité volcanique. La première phase n'est plus représentée que par des restes fragmentaires. La seconde, récente, est à l'origine d'un appareil du type strombolien où les laves prédominent nettement sur les projections, enfin en 1953 une courte éruption émet une seule coulée. Depuis cette date, l'île connaît une faible activité fumerollienne. Les laves émises au cours des trois phases sont des andésites à hypersthène-augite.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) G. A. TAYLOR, *Bull. Volc.*, 2e série, 18, 1956, p. 36.

(2) N. H. FISHER, *Catalogue of the active volcanoes of the world including solfatàra fields.* Part V : *Melanesia*, 1957, p. 102-103.

(*Faculté des Sciences de Montpellier*
et *Expédition de la Fondation Singer-Polignac*
sur les récifs de Nouvelle-Calédonie.)

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Découverte d'un gisement acheuléen dans le bassin du Rhône.* Note (*) de M. **Jean Combier**, présentée par M. Jean Piveteau.

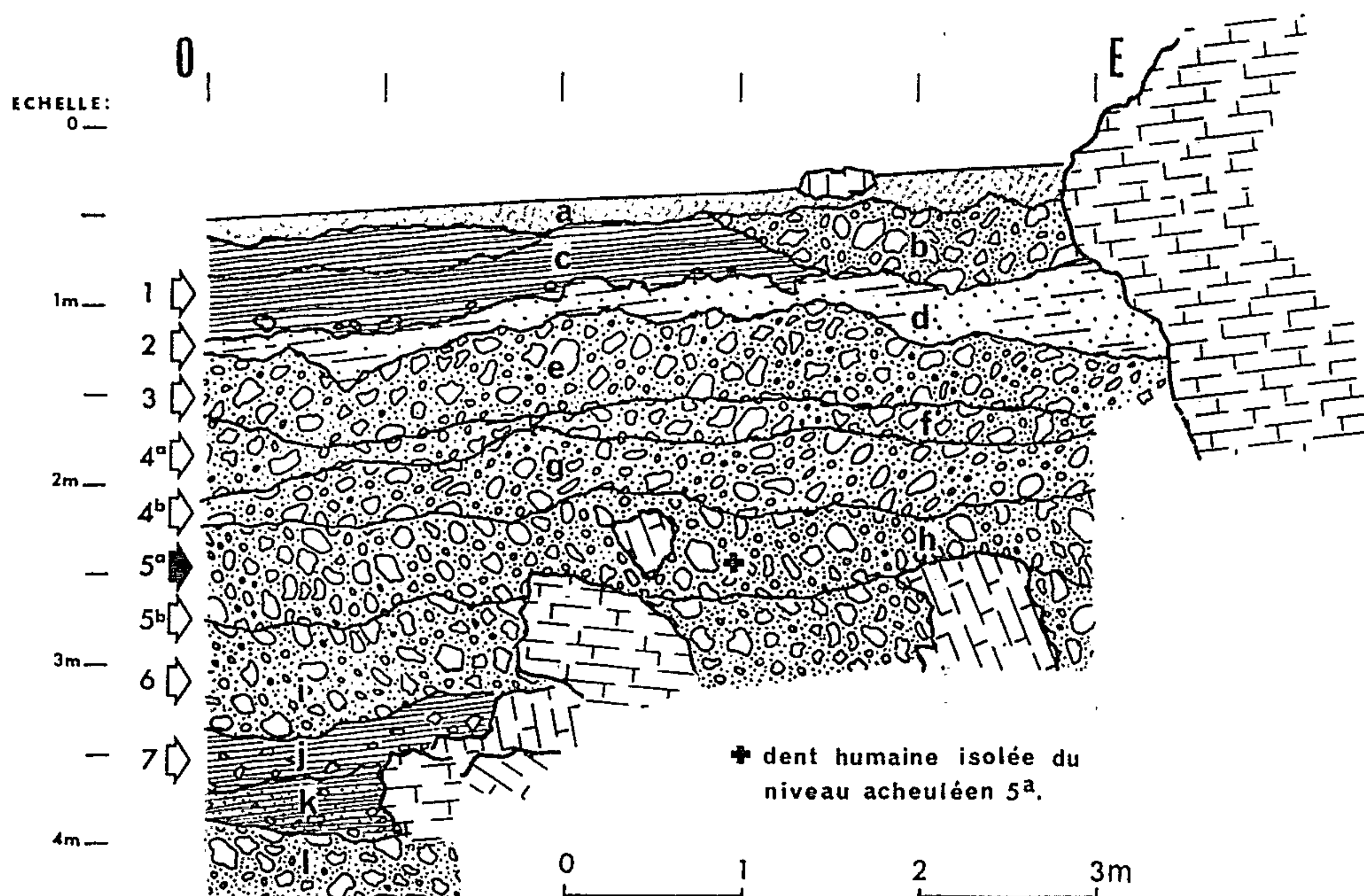
Près d'Orgnac, en Ardèche, la fouille préliminaire d'un remplissage cryoclastique rissien a permis d'observer, sous un limon rouge à industrie prémoustérienne, une succession de sept niveaux acheuléens, avec traces nettes de foyers. L'outillage, très caractérisé, était accompagné d'une faune et d'une microfaune importantes, comprenant des espèces de climat froid, ainsi que d'une dent humaine isolée.

Au cours de l'été 1962, dans le cadre de nos recherches sur la chronologie des industries et des faunes quaternaires dans la vallée du Rhône, nous avons entrepris l'étude d'un gisement situé sur la commune d'Orgnac-l'Aven (Ardèche), à 320 m d'altitude, sur le rebord Sud-Ouest du plateau urgonien de Bourg-Saint-Andéol.

Il s'agit d'une cavité karstique ovalaire, de 600 m^2 de superficie, qui pourrait correspondre, soit à une doline proprement dite, soit peut-être à une vaste salle de caverne, ouverte par l'érosion ou très anciennement effondrée. Cette cuvette rocheuse se trouve comblée, presque jusqu'au niveau du lapiaz environnant, par un remplissage d'épaisseur sans doute considérable. Un premier sondage nous y avait fait découvrir en 1960 une industrie prémoustérienne. Nos récents travaux, poussés cette fois jusqu'à près de 4 m de profondeur, ont permis de relever la stratigraphie suivante (*fig.* 1).

Avant une étude sédimentologique de ce profil, on peut déjà préciser que les couches *e* à *i* correspondent à un ensemble cryoclastique manifestement pré-würmien, attribuable à la phase récente du Riss (III), marquée dans tout le Sud-Est et jusque sur le littoral, par un climat périglaciaire froid; ce remplissage est cependant fortement altéré dans sa masse et rubéfié, surtout dans ses deux tiers inférieurs. On doit dater du dernier interglaciaire le concrétionnement de son sommet (*d*), ainsi que le sol d'argile rouge superposé (*c*), en partie formé sur place par lessivage au cours d'une phase chaude et humide, mais aussi enrichi par le colluvionnement des produits de la même altération sur les pentes voisines, à la fin du Riss-Würm, et peut-être au début de la dernière période froide. L'évolution pédologique de ce sol s'est certainement poursuivie pendant les phases climatiques favorables du Würmien, en l'absence, sauf à proximité de la paroi (*b*), de toute nouvelle sédimentation. La série des couches *j* à *l* pourrait marquer le sommet d'un ensemble rissien antérieur (Riss II), déposé sous climat froid humide et surmonté d'un sol d'altération interstadiaire. Des analogies frappantes lient cette stratigraphie et celle du « Locus 8 » de la grotte du Lazaret, à Nice, dont l'industrie acheuléenne supérieure est sensiblement comparable à celle d'Orgnac.

Neuf niveaux distincts ont été mis en évidence. Le niveau 1, forme un sol d'outillage très concentré sur 0,3 m d'épaisseur; l'industrie, riche en éclats Levallois, est comparable à celle qu'on connaît en Provence au même moment (La Baume-Bonne, Rigabe); la faune, très décomposée, comporte surtout des Bovidés, le Cheval et le Cerf élaphe. Les niveaux 2 et 3 contiennent une industrie acheuléenne récente, avec grands bifaces



Coupe, orientée Est-Ouest, du gisement d'Orgnac (1962).

1, Prémoustérien; 2 et 3, Acheléen supérieur à éclats Levallois; 4^a à 6, Acheuléen supérieur. 7, indéterminé. *a*, sol superficiel brun noirâtre; *b*, cailloutis non altéré avec lignes de cryoturbation, représenté seulement près de la paroi, où il ravine la couche *c*; *c*, limon argileux brun rougeâtre, très évolué, colluvié à sa partie supérieure; sa base forme un sol d'altération, mêlé de petits blocs calcaires en boule complètement décomposés et pénètre par des poches de dissolution dans le niveau sous-jacent; *d*, brèche fortement cimentée, de couleur orangée, formant une carapace d'épaisseur très irrégulière; *e*, éboulis cryoclastique brun clair, extrêmement corrodé, à lignes de blocaille intercalées dans un petit cailloutis anguleux, dense; *f*, cailloutis rougeâtre à petits éléments très altérés; *g*, cailloutis hétérométrique à éléments arrondis, noyé dans une argile granuleuse brun rougeâtre; *h*, blocaille et cailloutis anguleux; *i*, cailloutis brun foncé, peu altéré, très anguleux, en plaquettes et blocs à surfaces calcitées, avec lentilles en structure *open-work* et nombreuses concrétions isolées; cette couche comble les vides d'une accumulation de blocs effondrés de 0,5 à 1 m^3; *j*, argile sableuse rouge à éléments caillouteux disséminés; *k*, sable rouge clair fortement micacé, et pierrailles; *l*, sable limoneux beige, fortement micacé (éléments dérivés des dépôts mollassiques miocènes ?), mêlé de petite blocaille anguleuse (reconnu sur 0,4 m).

amygdaloïdes, éclats Levallois (beaucoup plus rares en 3 qu'en 2), disques, burins, denticulés et encoches, gros rabots carénés, nombreux racloirs simples, doubles et déjetés sur larges éclats. La série des niveaux sous-jacents, 4 à 6, appartient également à un Acheuléen supérieur, différent

cependant, sans éclats Levallois, à bifaces polymorphes, soit de type évolué, soit épais, taillés sur galets; ils sont associés à quelques hachereaux atypiques, *chopping-tools*, nombreux denticulés, coches, rabots, racloirs, généralement sur éclats assez minces, bien qu'existe aussi le racloir épais largement retouché, du type de High-Lodge.

La faune, très fragmentée, mais assez abondante, comporte, en plus des espèces banales du niveau 1, le Daim, un Rhinocéros, un Suidé, l'Hyène, un Ours « arctoïde », des Insectivores et de très nombreux Rongeurs (le Lapin; un Lagomys; de nombreux Microtinés, parmi lesquels *Microtus anglicus* Hinton). Des aires à ossements brûlés ont été relevées, notamment à la base des niveaux 4″ à 5′ et les plans de dispersion des vestiges montrent clairement qu'on se trouve en présence de surfaces d'habitats intactes. Une telle conservation peut s'expliquer par le mode de sédimentation propre au gisement, en cuvette fermée, d'un remplissage qui n'a pas été soumis à des vidanges partielles, comme c'est souvent le cas des sédiments pré-würmiens des cavernes.

Une dent humaine a été recueillie isolément à la base du niveau 5″ (carré E 10, n° 472). Selon le premier examen qu'a bien voulu en faire M. le Professeur J. Piveteau il s'agit d'une canine supérieure droite dont l'étude détaillée sera faite ultérieurement.

C'est la première fois qu'un gisement acheuléen proprement dit est signalé dans le bassin du Rhône. Sa stratigraphie, bien documentée en outillage et en faune (2 200 pièces ont été notées en place), est encore très incomplète puisque les couches actuellement connues, sur 5 m² seulement, soit moins de 1 % de la surface du site, correspondent à un habitat postérieur à l'effondrement partiel du surplomb rocheux. Les couches *j* et *l* ont donné des indices de niveaux industriels plus anciens.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(*Laboratoire de Paléontologie, Sorbonne.*)

RADIOACTIVITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Recherches sur la radioactivité de l'air et des précipitations.* Note (*) de M. **Hubert Garrigue**, transmise par M. Auguste Rousset.

La radioactivité artificielle de l'air et des précipitations reste importante.

L'étude de la radioactivité de l'air et des précipitations a été poursuivie (1). Cependant, les difficultés de la saison d'hiver 1962-1963 ont apporté des perturbations dans la suite des travaux. De plus, des accidents dus à la foudre ont endommagé les matériels, à l'Observatoire au sommet du Puy de Dôme (alt. 1 450 m). Après remise en état et diverses modifications aux installations, on a été amené à la réalisation d'un nouvel ensemble intégrateur de radioactivité. Cet appareillage est plus évolué que les précédents : plus grande constante de temps RC (maximum : 20 mn); meilleure stabilité dans le temps et en température; contrôle de l'étalonnage par trois circuits distincts (le circuit le plus sensible donne pour une impulsion, 7/10 de la déviation totale de l'appareil de mesure); précision des indications ± 2,5 %; correction automatique de l'accumulation; échelles de mesure de 50 à 25 000 impulsions/mn; abaissement du fond des compteurs.

Les échantillons de résidus sont concentrés dans une coupelle métallique de 40 mm de diamètre et analysés 4 à 8 jours après le prélèvement. Les résultats suivants ont été obtenus :

TABLEAU I.

Activité β des résidus de précipitations au sommet du Puy de Dôme (en curie par litre).

Date.	Prélèvement.	Activité.	Période.
25 mars 1963..........	Neige givrée	$110,0.10^{-10}$	140 jours
7 mai »	Névé du 2 mai	162,0 »	150 »
10 » »	Givre verglassé	136,5 »	150 »
15 » »	Neige en grains	49,0 »	150 »
16 » »	Givre verglassé	142,0 »	140 »
7 juin »	Pluie (cœur)	20,8 »	Sup. à 2 mois

TABLEAU II.

Activité β des grillages exposés en vol (en curie par centimètre carré pour 1 h de vol).

Date.	Altitude (m).	Activité.	Période.
7 avril 1963...........	0 à 2 000	$0,7.10^{-11}$	20 jours
28 » »	1 000 à 3 000	1,83 »	Sup. à 6 mois
24 mai »	0 à 2 000	0,86 »	» »
2 juin »	500 (*)	2,16 »	» à 1 mois
8 » »	500 (**)	1,70 »	» »
17 » »	500 (**)	3,15 »	» »

(*) Avant orages et pluies généralisées.
(**) Après.

Les caractéristiques améliorées du nouvel appareillage ont permis de mesurer l'activité β restante d'échantillons anciens qui n'avait pu être décelée ([2]).

TABLEAU III.

Activité β des résidus anciens (en curie par litre de précipitation) ([3]).

Date.	Activité.	Période actuelle estimée.
1951 et 1955	$1,1.10^{-11}$	3 ans
1956	2.2 »	2 »

D'autre part, on a poursuivi la recherche de la pollution radioactive à l'intérieur des habitations. L'analyse des poussières recueillies donne des résultats positifs pour la radioactivité artificielle; ainsi, on a obtenu les valeurs suivantes :

1° Le lavage technique d'un tapis de sol exposé 4 mois, de janvier à avril 1963 (à l'abri des usagers) donne un résidu noir abondant, d'activité β décelable ([3]) égale à 25.10^{-11} Ci/m². La période initiale est supérieure à 6 mois.

2° Le lavage technique de rideaux de fenêtre, en tissu fin de fibres artificielles, exposé pendant la même période, donne un résidu plus abondant, noir, contenant des poussières terreuses et des produits goudronneux d'odeur *sui generis*, d'activité β décelable plus intense ([3]), égale à 62.10^{-11} Ci/m². La période initiale est également supérieure à 6 mois.

Ces dernières mesures montrent que les rideaux de fenêtre jouent le rôle d'épurateur d'air, par suite principalement de la circulation lente de l'air par effet thermique au voisinage des fenêtres.

On a enfin examiné les surfaces intérieures des murs d'habitations, (occupées et chauffées). Ces surfaces montrent un noircissement, plus marqué au-dessus des appareils de chauffage. Ce noircissement est généralement dû, non aux caractéristiques des peintures et enduits des appareils et des murs, mais aux dépôts, par effet de paroi froide, des particules de pollution en suspension dans l'air libre : l'analyse de ces dépôts met en effet en évidence l'existence de radioactivité artificielle.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 739.

(2) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2412.

(3) L'activité β est en partie masquée par l'abondance des résidus.

(*Observatoire du sommet du Puy de Dôme, Orcines, Puy-de-Dôme, France.*)

IONOSPHÈRE. — *Contribution à l'étude des mouvements de la couche* E *sporadique.* Note (*) de MM. **André Spizzichino** et **Charley Taieb**, présentée par M. Jean Coulomb.

Une étude systématique des déplacements verticaux de la couche E sporadique (ES) a été entreprise à partir d'ionogrammes obtenus de jour à Dijon, de mai à septembre 1962.

Notre étude fait apparaître :

1° un mouvement général de descente de ES;

2° une variation de la densité électronique accompagnant les mouvements de ES; celle-ci augmentant lorsque ES descend.

Le mouvement de descente est mis en évidence par l'étude des différences Δh entre les altitudes de ES à 2 h consécutives. Une étude statistique des valeurs de Δh montre que celles-ci se répartissent en deux familles distinctes :

— les deux tiers des valeurs de Δh sont comprises dans un intervalle étroit : — 7 à + 5 km, avec un maximum vers — 2 km;

— un autre tiers de ces valeurs est, au contraire, uniformément réparti dans un intervalle très large : — 25 à + 25 km.

On peut interpréter ces résultats en admettant que deux fois sur trois il s'agit de la même couche ES qui se déplace, et une fois sur trois on passe d'une couche ES à une autre. Les valeurs de l'altitude étant relevées toutes les heures, on en déduit que la durée de vie moyenne d'une couche ES est de l'ordre de 3 h.

La figure 1 donne les vitesses de descente moyenne de ES à différents moments : elles sont comprises entre — 0,5 et — 3 km/h et augmentent, en général, dans la soirée.

Une étude statistique montre qu'il n'y a pas de descente, au cours de la journée, de la région de l'ionosphère où l'apparition de ES est la plus probable : le phénomène que nous avons observé est donc bien une descente moyenne de chaque couche ES pendant sa durée d'existence.

D'autre part, on constate, en général, qu'une descente de ES s'accompagne d'une augmentation de la fréquence maximale f_t et qu'une montée (moins fréquente) entraîne une diminution de f_t. Pour mettre ceci en évidence on a introduit une hauteur h_0 caractérisant la variation de densité électronique au cours du déplacement :

$$\frac{\Delta(\log_{10} N)}{\Delta h} = \frac{1}{h_0},$$

où N est la densité électronique maximale de ES. La valeur médiane de h_0 et sa valeur la plus probable (*fig.* 2) sont toutes deux voisines de — 10 km.

Dans l'interprétation de ces résultats on ne peut retenir un déplacement de ES sous l'action d'un vent vertical, où l'ionisation serait entraînée par la matière neutre. Cette hypothèse conduirait, en effet, à des valeurs de h_0 de l'ordre de la hauteur d'échelle du gaz neutre.

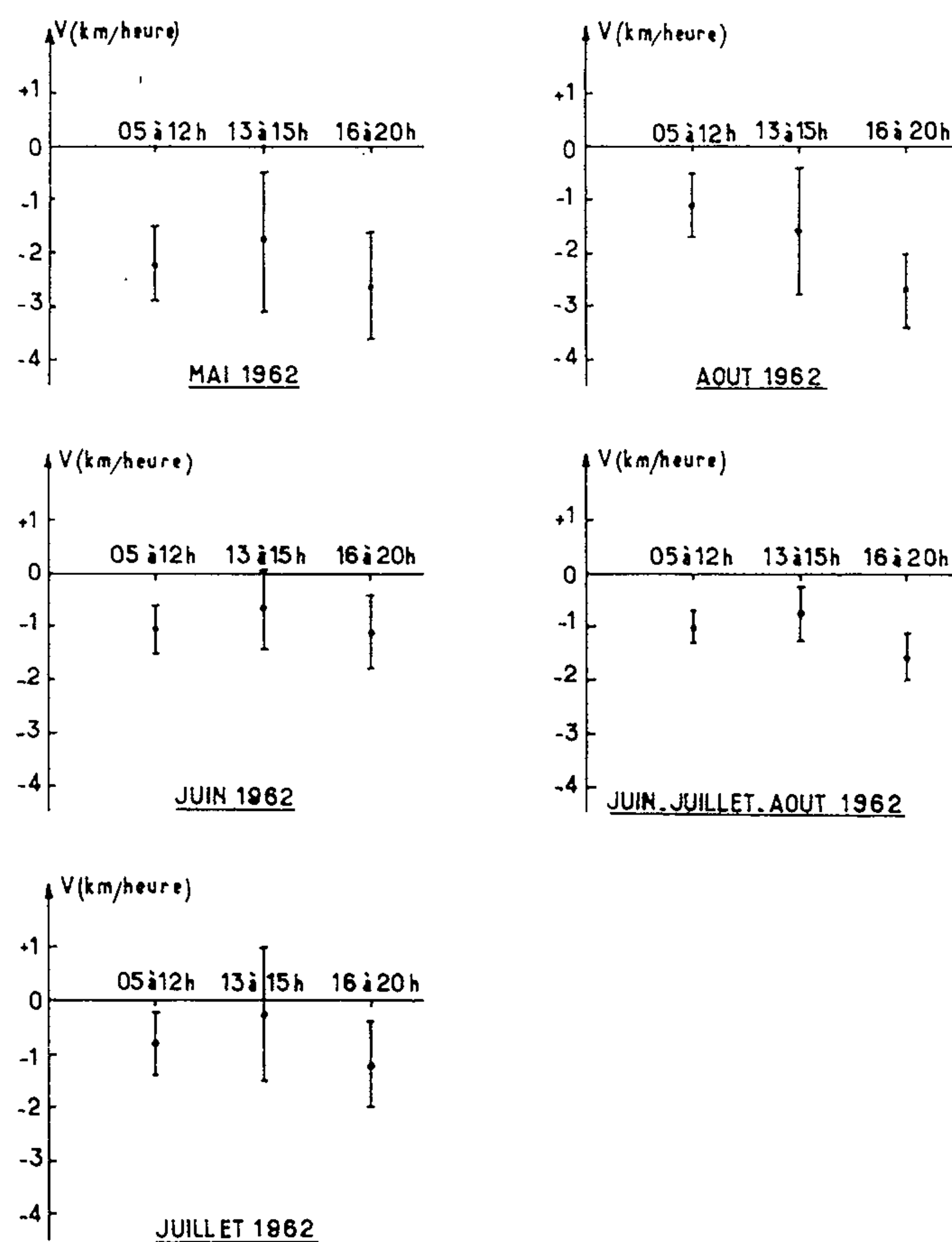


Fig. 1. — Vitesses moyennes de descente de ES pour les mois de mai à août pour trois fractions de la journée.

Chaque vitesse est située dans un intervalle de confiance avec 10 % d'erreur.

On ne peut retenir non plus l'interprétation proposée par Bibl (1) d'une formation d'ionisation commençant au sommet de la couche et progressant vers le bas.

Le phénomène qu'il a mis en évidence est un mouvement de descente de ES pendant les premières minutes qui suivent son apparition. Il est différent de celui que nous décrivons ici, qui consiste en une descente continue de ES pendant toute sa durée de vie. Bibl signale cependant dans le même article, par une simple description qualitative, que certains types de ES descendent de manière continue.

Un tel mécanisme conduirait à des couches ES dont l'épaisseur serait au moins de l'ordre de h_0 ($\simeq$ 10 km), ce qui est en contradiction avec les observations les plus courantes.

Cette interprétation est seulement acceptable, pendant quelques minutes, pour certains ES prenant naissance à la base de la couche F.

Si l'on admet au contraire la théorie de Whitehead [2] sur la formation de ES et les résultats des travaux de Hines et Storey [3] sur les ondes

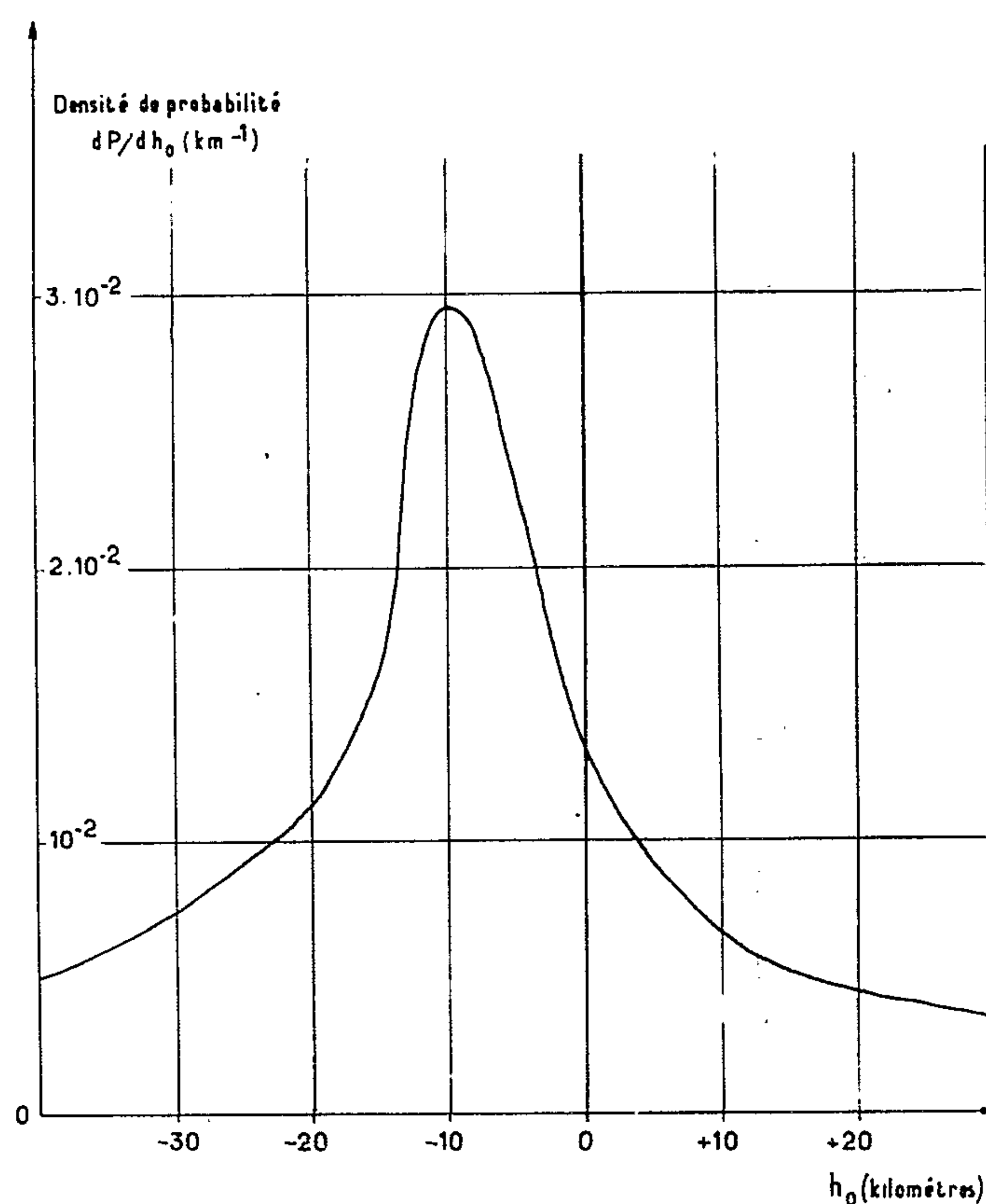


Fig. 2. — Distribution des valeurs expérimentales de h_0.

de gravité, on est conduit à admettre une légère inclinaison des couches ES dont l'altitude diminue face au vent dominant. Pour un observateur qui les voit défiler sous l'action du vent, ces couches semblent alors descendre. Les valeurs expérimentales de la vitesse de descente de ES, donnent pour un vent dominant de 50 m/s, une inclinaison de ES de l'ordre du degré; ce qui paraît acceptable. Cependant, aucun travail n'a encore été publié à ce jour sur la distribution de l'ionisation dans une couche ES inclinée et il n'est pas possible de confronter les valeurs expérimentales de h_0 à des valeurs théoriques.

Cette dernière interprétation peut néanmoins être l'objet d'une vérification expérimentale actuellement en cours. En mesurant la direction d'arrivée d'une onde réfléchie par une couche ES il est possible de déceler une inclinaison éventuelle (4).

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) K. BIBL, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 148-151.

(2) J. D. WHITEHEAD, *J. A. T. P.*, 20, nº 1, 1961.

(3) L. R. O. STOREY, Communication privée.

(4) I. REVAH, A. SPIZZICHINO et C. TAIEB, *Étude au sol de la basse ionosphère* (*Note technique projet C. N. E. T.*, CDS/GRI nº 10).

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Département C. D. S., Groupe de Recherches ionosphériques.*)

AÉRONOMIE. — *L'émission de la raie verte de l'oxygène le long d'un méridien en octobre* 1962. Note (*) de Mme **Jeannine Christophe-Glaume**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les discussions de F. E. Roach (1) de la variation d'intensité de la raie verte en fonction de la latitude portaient sur des observations faites à plusieurs stations américaines et sur celles faites à l'Observatoire de Haute Provence. Il concluait à l'existence d'un maximum d'intensité situé en moyenne vers 38° de latitude Nord. Les intensités de la Haute Provence jouaient un rôle assez important dans son travail, bien que la longitude de cette station soit très différente de celle des autres.

Nous ne discutons ici que des intensités mesurées pratiquement sur le même méridien.

Pendant une lunaison, au mois d'octobre 1962, la mise en service de deux photomètres à Tamanrasset ($\varphi = 22^\circ 47'$ N; $L = 5^\circ 32'$ E) et à Agadez ($\varphi = 16^\circ 58'$ N; $L = 7^\circ 59'$ E) a permis de réaliser des enregistrements des intensités de la raie verte autour de l'horizon à 75° de distance zénithale. La différence de longitude 2° 5′ entre ces deux stations est faible, nous considérons qu'elles sont sur le méridien de l'Observatoire de Haute Provence ($\varphi = 43^\circ 56'$ N; $L = 5^\circ 43'$ E).

Aux deux stations de basse latitude, une émission de haute altitude due à un arc intertropical se superpose à l'émission normale de la couche située à 100 km d'altitude (2). Il est possible de retrancher des mesures de 5 577 la contribution provenant de l'émission de l'arc intertropical, car celle-ci est proportionnelle à l'intensité de la raie 6 300 qui est mesurée simultanément. On obtient donc ainsi des intensités de l'émission de la couche 5 577 de basse altitude, directement comparables aux intensités mesurées en Haute Provence.

Les intensités mesurées dans les directions Nord et Sud, à 75° de distance zénithale sont, pour une altitude de la couche émissive de 100 km, les intensités de deux points distants de 6° en latitude. Les rapports des moyennes des intensités Nord et Sud aux trois stations, en octobre 1962, sont les suivants :

Haute Provence.	Tamanrasset.	Agadez.
0,953	1,236	1,196

Ces rapports sont assez précis. Il existe un lieu entre 44 et 23° où ce rapport est égal à l'unité, c'est celui qui aurait la zone de maximum d'intensité à son zénith. Le graphique 1 sur lequel sont reportées ces trois valeurs donne la latitude 41° pour ce lieu. Cette courbe montre aussi que ce rapport doit passer à nouveau par la valeur unité au voisinage de l'équateur géographique, ce qui suppose là un minimum d'intensité. Ceci

est valable en moyenne. Les latitudes du maximum et, probablement, du minimum se déplacent d'un jour à l'autre.

La couche émissive peut se représenter à l'aide de courbes d'égales intensités en fonction du temps, s'étendant sur plusieurs degrés en latitude.

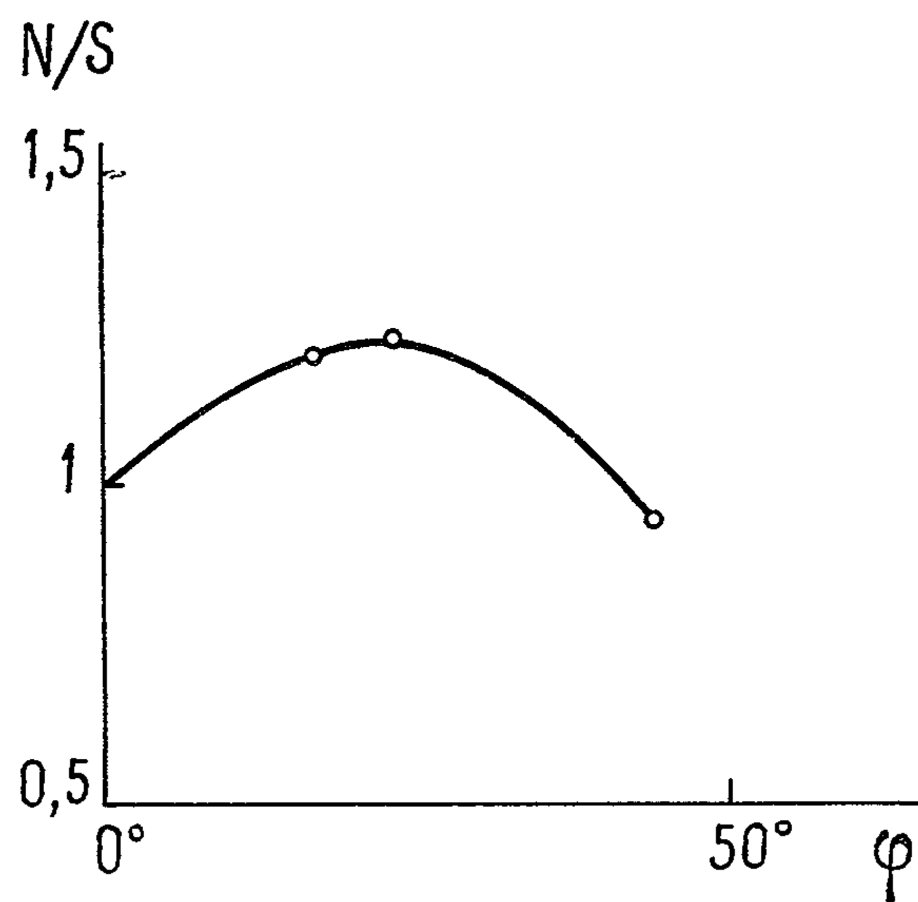


Fig. 1. — Variation avec la latitude du rapport des intensités moyennes mesurées en une même station au Nord et au Sud en octobre 1962.

Ces lignes sont tracées à partir des observations faites autour de l'horizon à 75° de distance zénithale, en prenant la moyenne des intensités mesurées à des azimuts symétriques par rapport au méridien. Ces intensités moyennes

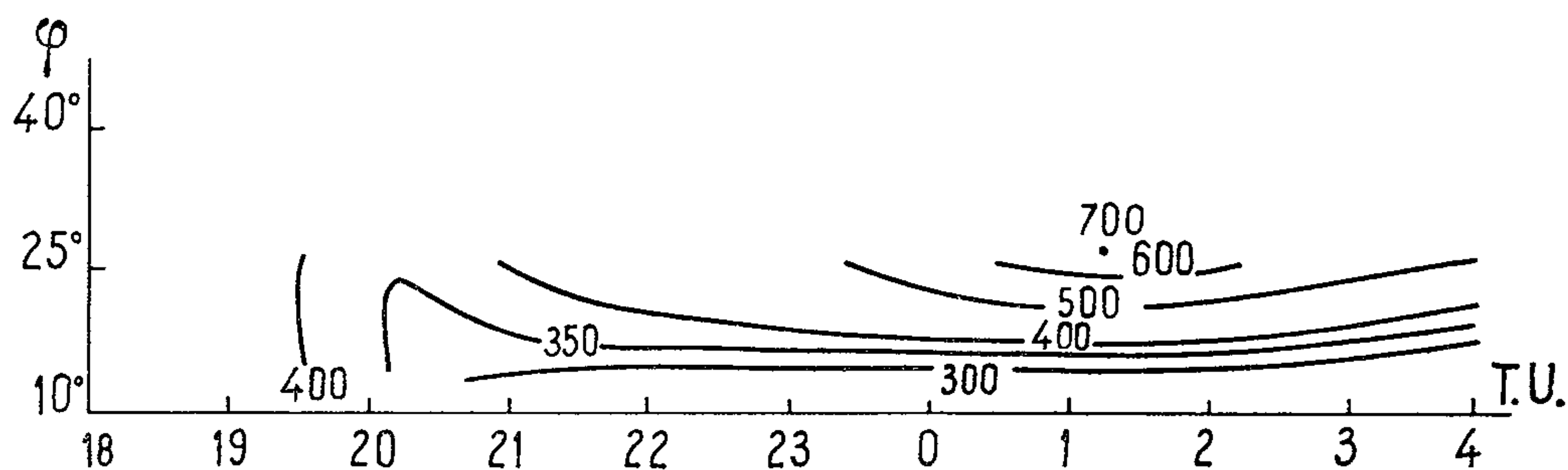


Fig. 2. — Lignes d'égales intensités entre les latitudes 14°,4 et 25°,4 le 26 octobre 1962 évaluées en rayleighs au zénith.

sont considérées comme équivalentes à celles qui seraient mesurées au zénith le long du méridien, sur un arc de celui-ci d'une longueur de 6° centré sur la station. La proximité de Tamanrasset et d'Agadez permet de tracer ces courbes entre les latitudes Nord 14°,4 et 25°,4. Par contre, la Haute Provence est trop éloignée pour qu'un raccordement, pour des nuits individuelles, soit possible. La figure 2 reproduit ces lignes d'égale

intensité pour la nuit du 26 octobre 1962. Les courbes analogues tracées pour chacune des nuits montrent toutes une augmentation d'intensité avec la latitude. Elles montrent aussi toutes un maximum d'intensité vers le milieu de la nuit. Ce maximum est bien visible au Nord sur tous les enregistrements faits à Tamanrasset, il est moins visible à Agadez. Sur huit nuits observées presque entièrement, ce maximum se produit cinq fois vers 1 h temps universel et trois fois à 0 h.

La figure 2 est compatible avec le résultat précédemment mentionné d'une zone de maximum d'intensité située à 41° de latitude. L'emplacement de cette zone sera discuté ultérieurement d'après les résultats de plusieurs stations, ainsi que ses déplacements au cours de l'année.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) F. E. ROACH, *Proc. I. R. E.*, 47, 1959, p. 267.

(2) D. BARBIER et J. GLAUME, *Ann. Géoph.*, 16, 1960, p. 319.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

BOTANIQUE. — *Remarques taxinomiques sur le genre* Aristida L. Note (*) de M. **Pierre Bourreil**, présentée par M. Henri Humbert.

Depuis la parution de notre premier travail sur le genre *Aristida* L. ([1]), nous poursuivons nos recherches sur ces Graminées, délaissant momentanément les problèmes secondaires, pour nous consacrer essentiellement à ceux d'ordre plus général.

Ayant déjà mis en évidence en Afrique du Nord et au Sahara deux groupes d'*Aristida*, il nous est possible présentement de les compléter comme suit :

Premier groupe : S. Schistachne (Figari et Denotaris) Henrard; *S. Stipagrostis* (Nees) Trinius et Ruprecht.

Deuxième groupe : S. Arthratherum (Beauvois) Reichenbach; *S. Pseudarthratherum* Chiovenda; *S. Pseudochætaria* Henrard; *S. Chætaria* (Beauvois) Trinius; *S. Streptachne* (R. Brown) Domin.

L'étude généralisée du genre diminue la valeur de certains critères anatomiques (sclérenchyme, tissu bulliforme, épidermes) s'opposant dans nos deux groupes. Nous n'insisterons ici que sur la structure des gaines périvasculaires des limbes et sur les modes d'alternance des faisceaux vasculaires.

Théron ([4]) se basant sur l'espèce *A. sericans* Hackel de la Section *Chætaria* ne retrouvait pas la double gaine parenchymateuse chlorophyllienne circonscrivant le xylème et le phloème des faisceaux vasculaires des espèces de notre deuxième groupe (cf. *A. congesta*, *fig.* A, B) ([5]). Il refusait, en conséquence, de reconnaître aux gaines périvasculaires une valeur taxinomique spéciale, mais rapprochait *A. sericans* de l'*A. capensis* Thunberger.

Nous nous sommes donc tout particulièrement intéressé à ces deux espèces. L'étude anatomique du limbe d'*A. sericans* (*fig.* C, D) explicite nettement une structure très remarquable des gaines périvasculaires dont l'externe chlorophyllienne est à cellules plus grandes que celles de la gaine interne, non chlorophyllienne, à parois cellulaires très sclérifiées, et à lumen réduit au niveau des faisceaux vasculaires d'ordre supérieur. Une telle structure la rapproche incontestablement des espèces de notre premier groupe. Du point de vue morphologique, la pubescence des trois branches de l'arête accentue encore cette convergence, malgré l'absence d'articulation entre la lemme et la colonne de l'arête (*fig.* E).

Nous avons eu la chance de remarquer dans l'herbier de l'Institut Botanique de Montpellier, un *Aristida*, *A. capensis* Thunb. du Cap de Bonne-Espérance, dépourvu d'articulation (*fig.* F), contrairement à toutes les variétés de cette espèce (exemple : *A. capensis* var. *Zeyheri*, *fig.* G).

Son anatomie limbaire (*fig.* M) est semblable à celle de la variété *canescens* (*fig.* N).

Cette constatation nous permet donc d'affirmer qu'*A. sericans*, en dépit de l'absence d'articulation, doit être rejeté de la Section *Chætaria* et placé dans notre premier groupe. Par ailleurs, la similitude remarquable du sclérenchyme, du tissu bulliforme, des faisceaux vasculaires des limbes (*fig.* C, D et M, N), s'ajoutant à des caractères morphologiques affines, nous laisse présumer l'éventualité d'un lien phylogénique entre *A. capensis* et *A. sericans*. Rien d'étonnant donc si De Winter, probablement à l'appui d'une étude caryologique, considère *A. sericans* comme une sous-espèce d'*A. capensis* [2].

Le critère des gaines périvasculaires sur lequel nous aurons l'occasion de nous étendre ultérieurement, oppose donc bien nos deux groupes d'*Aristida*. Nous l'avons déjà vérifié sur une bonne partie des espèces d'Afrique du Sud. Nous venons de le retrouver entre autres, sur le limbe d'*A. divulsa* Andersson des îles Galapagos.

Nous voudrions également ici attirer l'attention sur les modes d'alternance centrale des faisceaux vasculaires, parus dans notre premier travail [1], et pouvant être plus précisément hiérarchisés au 1/3 basal des limbes d'innovation de la manière suivante :

Alternance centrale constante :

A. pungens Desf.	A-c-C-c-Â-c-C-c-A
A. ciliata Desf.	A-c-C---Â---C-c-A
Complexe : *A. plumosa* L., etc. *A. obtusa* Del., *A. Foexiana* Maire	A---C---Â---C---A

Alternance centrale variable :

Groupement *A. hirtigluma* Steud., *A. papposa* Trin. et Rupr.	A-c-C-c-Â-c-C-c-A A-c-C---Â---C-c-A A---C---Â---C---A

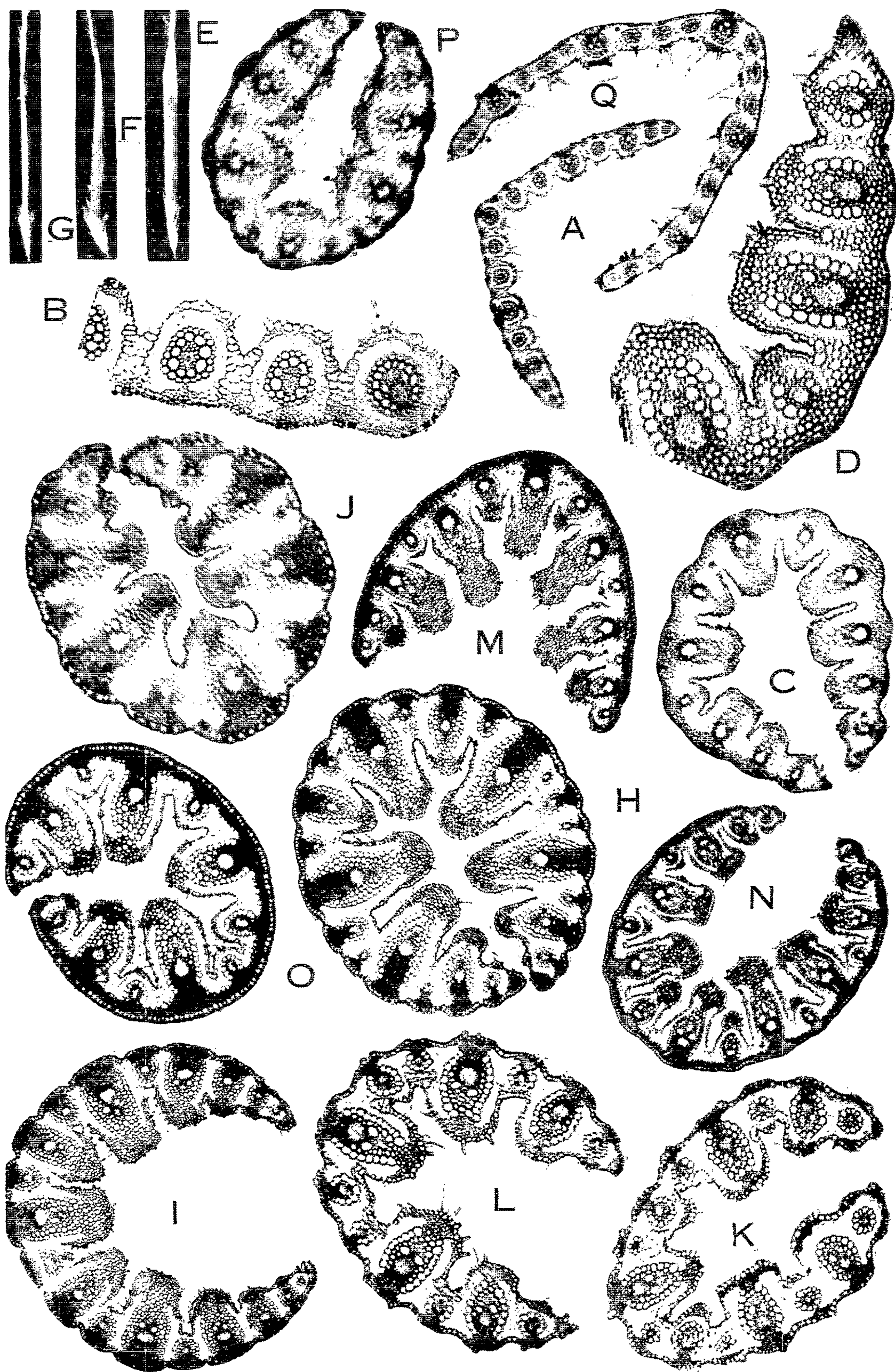
EXPLICATION DES FIGURES.

Herbier Maire : A. pungens Desf. : var. *genuina* Maire (Bou-Saada, MAIRE V-1921, *fig.* I; Achinina, Tunisie, HUMBERT, 1912, *fig.* H); var. *transiens* Maire (oued Assouf Mellem, Ahnet, SANTINI, III-1936, *fig.* J).

Herbier Quézel : A. hirtigluma Steud. var. *uzzararum* Maire (Trou au natron, Tibesti, *fig.* Q).

Herbier de l'Institut Botanique de Montpellier : A. congesta Roem. et Schult. (Cap, Afrique du Sud, SCHLECHTER, n° 2.548, *fig.* A, B); *A. capensis* Thunb. var. *canescens* Trin. et Rupr., Vaht. 83, *fig.* F, zone d'articulation virtuelle, non fonctionnelle à peine perceptible; *fig.* M, anatomie limbaire; *A. pennata* Trin. var. *scabriglumis* Hsskn et Bornm., BORNMULLER, 4.833, *fig.* K; var. *typica* Henr., FISCHER, 1840, *fig.* L.

Herbier du Muséum d'Histoire naturelle, Paris : A. capensis Thunb. Cap B. E., SCHLECHTER : var. *canescens* Trin. et Rupr., n° 9.105, *fig.* N; var. *macropus* Trin. et Rupr. VII, 1896, *fig.* P; var. *Zeyheri* (Nees) Walp., 7.366, *fig.* G, O.; *A. sericans* Hack. Transvaal, STORY, 24.574, *fig.* C, D.


E
P
F
G
Q
A
B
D
J
M
C
H
O
N
I
L
K

Par amplification des tests, nous avons pu nous rendre compte que les espèces à alternance centrale constante pouvaient être sujettes à l'un de ces différents modes. C'est, entre autres, le cas des suivantes :

A. pungens, Desf. :		
Achinina, Tunisie; limbe de 9.6 cm.	A-c-C-c-Â-c-C-c-A	(*fig.* H)
Bou-Saada; limbe de 21 cm	A-c-C-c-Â-c-C-c-A	(*fig.* I)
Maroc	A-c-C---Â---C-c-A	
Oued Assouff, Ahnet; limbe de 4 cm	A---C---Â---C---A	(*fig.* J)
A. pennata Trin. :		
Province de Kerman, Perse	A-c-C-c-Â-c-C-c-A	(*fig.* K)
Campis Caspii Kyn-Peski :		
— toutes les feuilles moins une	A-c-C---Â---C-c-A	(*fig.* L)
— une feuille	A---C---Â---C---A	
A. capensis Thunb. :		
var. *macropus:* dissymétrie d'un limbe de la tige...	A-c-C---Â-c-C-c-A	(*fig.* P)
var. *Zeyheri;* dissymétrie d'un limbe de la tige....	A-c-C---Â---C---A	(*fig.* O)
var. *canescens;* limbe de la tige	A---C---Â---C---A	(*fig.* N)

Tout ceci nous laisse croire que les espèces de notre premier groupe sont sujettes à des modes d'alternance représentant les variantes plus ou moins simplifiées d'un type plus complet affine de celui des Arundinelleæ ([3]) et concrétisé sur le limbe sous-paniculaire (*fig.* Q) d'un échantillon d'*A. hirtigluma* var. *uzzararum*, collecté par le Professeur Quézel au Tibesti.

Nous donnons ci-après le schéma de notre nouvelle interprétation de l'alternance des faisceaux de la figure Q,

a-A-C-A-c-C-c-A-c-C-c-Â-c-C-c-A-c-C-c-A-C-A-a

Considérant les faisceaux des extrémités des feuillets limbaires comme des unités de type A en puissance, nous les avons appelés « a » en raison de leur exiguïté.

Nous remarquerons qu'un échantillon d'*A. pungens* (*fig.* H) accuse, à une dissymétrie près, un tel mode d'alternance, que l'avortement de tous les faisceaux c conduit à celui des figures J, M, N.

Enfin, on peut encore observer l'avortement maximal des faisceaux C sur les extrémités des feuillets limbaires des figures C et I.

Ce mode d'alternance des faisceaux des espèces de notre premier groupe s'oppose-t-il à celui des espèces de l'autre, ou n'en est-il qu'une variante ? Nous ne tarderons guère à le préciser.

De Winter vient d'amputer le genre *Aristida* des Sections de notre premier groupe dont il fait une autre unité taxinomique, le genre *Stipagrostis* Nees. Depuis le début de 1963, nous concevions certes une telle interprétation, et pourtant au moment d'écrire ces lignes, nous hésitons

encore à nous y résoudre, car, faire des Sections *Schistachne* et *Stipagrostis* un nouveau genre, c'est minimiser les liens phylogéniques qu'elles présentent indiscutablement avec les autres Sections.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) BOURREIL, *Inst. Rech. Sah.*, Alger, Mém. n° 6, 1962, p. 59-202.

(2) DE WINTER, *J. Fed. Herbarium*, Salisbury, *Kirkia*, 3, 1963, p. 132-137.

(3) JACQUES-FÉLIX, *Inst. Rech. agr. Cult. Vivr. Bul. Sc.*, 8, 1962, p. 154-155.

(4) THÉRON, *Centr. Bl. Saml. Ver. Ein. neu. Pfl.*, 40, 1936, p. 1-37.

(5) Le critère de la chlorophylle a été observé sur d'autres préparations que celles présentées sur nos photographies.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Montpellier-Marseille.*)

MYCOLOGIE. — *Une période d'incubation s'interpose entre deux événements impliqués dans la modification extra-chromosomique du* Pestalozzia annulata [1]. Note [*] de M. **Jean Chevaugeon**, présentée par M. Roger Heim.

Le délai observé entre la germination des spores et la différenciation du mycélium modifié comporte une phase d'attente à l'issue de laquelle un premier événement survient et une phase d'incubation après laquelle un second événement est immédiatement efficace.

La différenciation de secteurs modifiés contagieux au sein du mycélium de phénotype normal exige l'intervention d'au moins deux événements aléatoires. Dans les conditions habituelles de culture (26°C, extrait de malt à 2 % solidifié par 2 % d'agar) le secteur le plus précoce n'est visible que 40 h après la germination de spores appartenant à la souche *sauvage*. Mais un effet d'un événement est perceptible une dizaine d'heures avant : le délai moyen d'apparition des secteurs est réduit lorsque le thalle naît d'un semis mycélien normal, de 1 mm^2, qui a subi cet événement. Seuls les semis de mycélium modifié transmettent toutes les informations nécessaires pour que la modification du nouveau thalle perde son caractère aléatoire [2].

Ces informations peuvent correspondre, soit aux événements eux-mêmes, soit à leurs effets à terme. Dans le premier cas, quelque condition interne interdit aux événements de survenir avant 30 h pour l'un et 40 h pour l'autre. Dans le second cas, ils se produiraient plus tôt, éventuellement dès la germination des spores, mais seraient suivis d'une phase d'incubation. Il est également possible que l'effet de l'un des événements soit immédiat et celui de l'autre différé.

Si la modification du phénotype comporte effectivement une ou plusieurs périodes d'incubation simultanées ou successives, leur durée doit pouvoir être altérée par des variations des milieux externe ou interne, par exemple par un changement de température ou par la suppression du mycélium édifié avant leur achèvement.

L'action de la température a été étudiée sur sept lots de 200 semis plurispores. Deux lots témoins ont été placés respectivement à 16 et 26°C en permanence. Les cinq autres lots ont été exposés chacun à 16°C pendant une période de 24 h, cette période se situant entre le début de la germination des spores et le 6e jour de culture, et soumis à la température de 26°C pendant le reste du temps. Des mesures figurant dans le tableau I, il semble qu'on puisse conclure :

a. Le nombre moyen des secteurs apparus sur un thalle n'est pas significativement diminué par l'abaissement de la température le 1er ou le 2e jour; il est réduit par le même traitement appliqué le 3e ou le 4e jour.

TABLEAU I.

Effets de l'abaissement de la température.

Abaissement de la température entre	Nombre moyen de secteurs par thalle.	Distance moyenne du semis aux secteurs (mm).
0- 24 h	6,4	27,0
24- 48	7,1	27,3
48- 72	5,1	28,8
72- 96	5,5	27,8
96-120	6,7	26,7
Témoin 26°C	6,6	25,7
» 16°C	2,0	28,7

b. L'allongement du délai écoulé entre la germination des spores et la différenciation du mycélium modifié, dont rend compte l'augmentation de la distance entre le semis et les secteurs, est le plus considérable lorsque le froid est subi le 3e jour et du même ordre de grandeur que chez les témoins maintenus à 16°C en permanence.

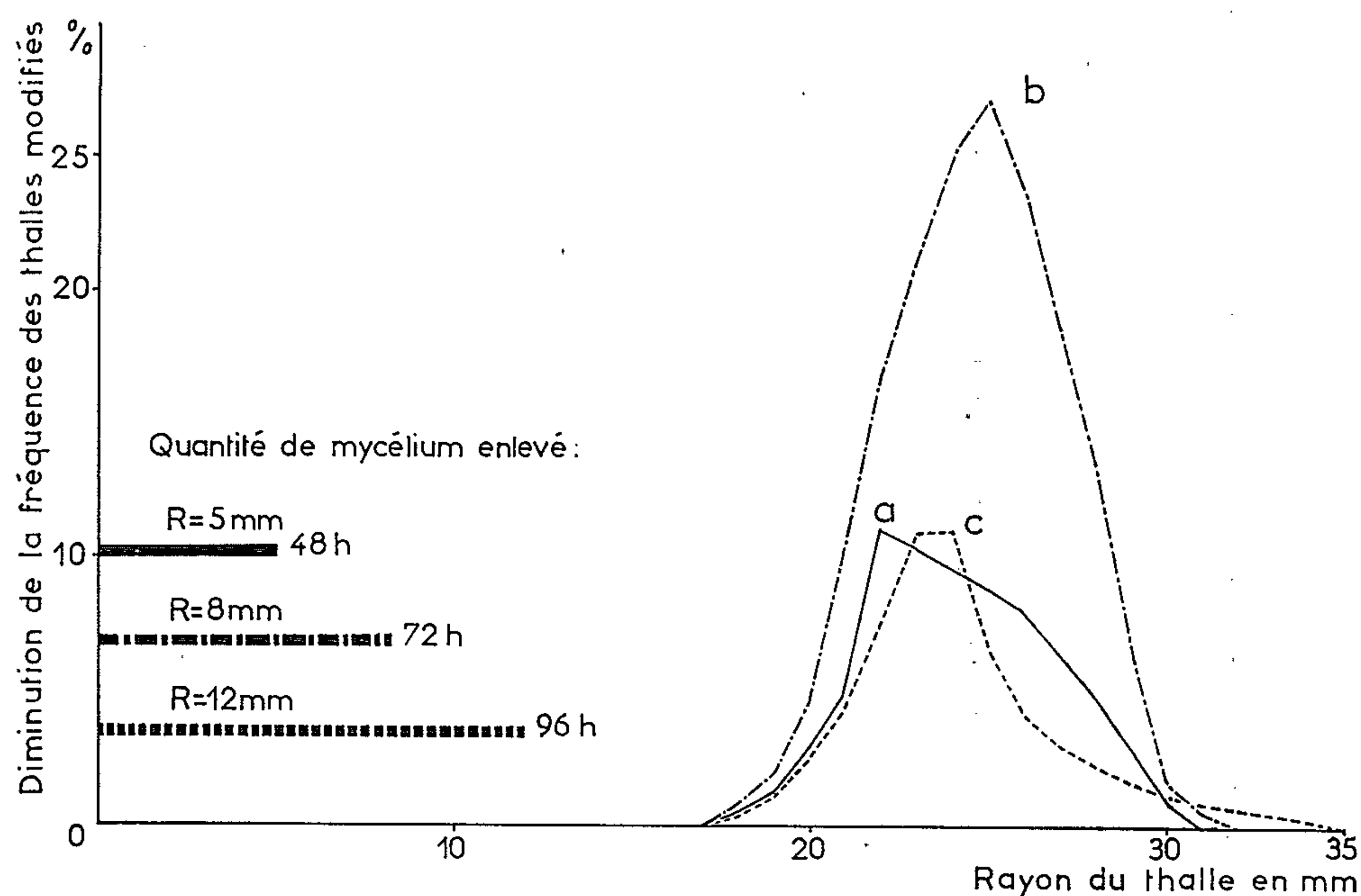


Fig. 1. — Allongement du délai moyen d'apparition de la modification à la suite de l'ablation, après 48 h (*a*), 72 h (*b*) et 96 h (*c*) de croissance, de plages mycéliennes centrales mesurant respectivement 5, 8 et 12 mm de rayon.

Les mêmes conclusions peuvent être déduites de la suppression du centre des cultures et du milieu nutritif sous-jacent. Des ablations ont été effectuées, dans trois séries de thalles issus de spores, respectivement après 48, 72 et 96 h de croissance, en laissant en place une frange périphérique de 5 mm de large. Elles n'abaissent le nombre moyen des secteurs d'un thalle qu'à partir du 3e jour (témoin : 6,6; ablations à 48 h : 6,7;

à 72 h : 6,1 ; à 96 h : 6,0). Elles accroissent le plus appréciablement le délai d'apparition des secteurs lorsqu'elles sont pratiquées le 3e jour (*fig.* 1), mais cet accroissement est toujours très inférieur au temps nécessaire pour la reconstitution d'une masse mycélienne égale à celle qui a été enlevée.

Si l'on rapproche ces résultats de la durée de la période d'attente avant l'apparition du secteur le plus précoce (40 h) et de la durée moyenne de cette même période pour l'ensemble des secteurs d'un thalle témoin (68 à 100 h pour 50 % des cultures), il apparaît peu probable que l'un

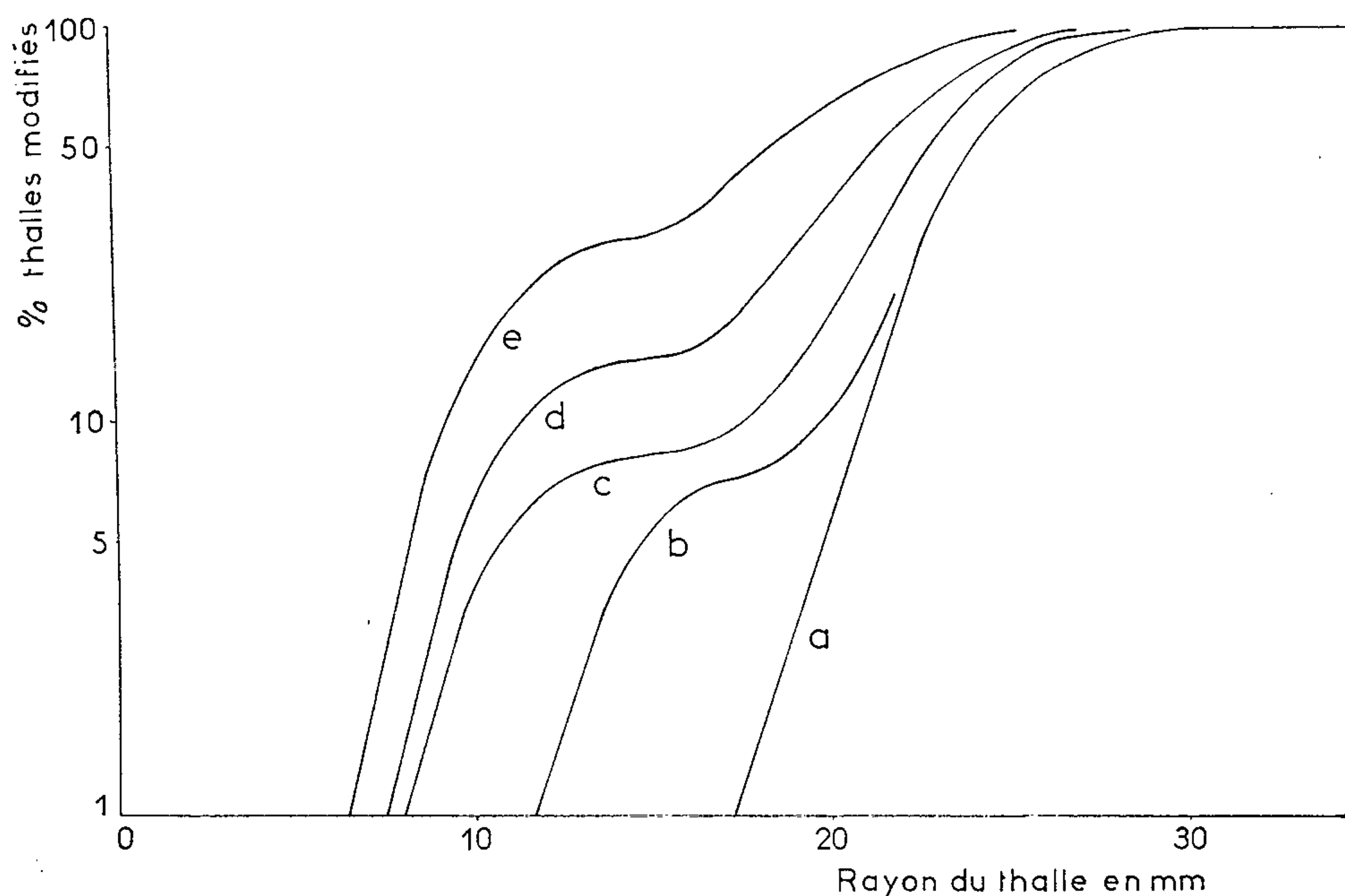


Fig. 2. — Fréquence de la modification
en fonction du temps de croissance de thalles nés de spores (*a*)
et de semis mycéliens normaux de 1 mm (*b*), 2 mm (*c*), 4 mm (*d*) et 10 mm (*e*) de côté.

ou l'autre traitement ait altéré des activités cellulaires directement impliquées dans la modification, avant qu'une conséquence du premier événement puisse être observée (30 h environ) (*loc. cit.*). Il ne semble donc pas exister de phase d'incubation proprement dite entre la germination des spores et le moment où les conséquences de cet événement sont perceptibles, mais seulement une phase de jeunesse pendant laquelle le premier événement n'intervient pas ou n'est pas efficace.

Il demeure cependant possible que les effets des traitements notés après 48 ou 72 h de croissance résultent d'actions exercées sur le déroulement d'une période d'incubation. Mais, puisque ces traitements demeurent inopérants aussi longtemps que le premier événement ne peut être décelé, cette période d'incubation ne peut vraisemblablement se situer qu'après son intervention et avant la manifestation du second.

....

Cette période d'incubation n'a pas, jusqu'ici, été mise en évidence. La multiplication végétative de semis mycéliens normaux, de 1 mm², porteurs de la première information conduit bien à une réduction du délai moyen d'apparition de l'ensemble des secteurs d'un thalle (*loc. cit.*), mais la formation du secteur modifié le plus précoce exige toujours la même attente (40 h) qu'au sein d'un mycélium normal issu de spores. S'il existe bien une période d'incubation, il faut donc admettre que la réorientation des activités cellulaires, nécessaire pour assurer la régénération du nouvel individu à partir d'un fragment mycélien de petite taille n'a pas pour seuls effets la réparation des lésions et la reconstitution d'apex capables de croître, mais entraîne aussi la perte des gains de temps attendus de l'achèvement de la phase de jeunesse (30 h) et de l'écoulement, avant le prélèvement des semis, d'une partie (0 à 10 h) de la période d'incubation postulée.

Ceci a conduit à comparer le délai moyen d'apparition des secteurs dans des thalles nés de semis de taille accrue, pris au hasard dans les plages normales de cultures âgées de 4 jours. Plus la dimension des semis est élevée et plus le nombre de ceux qui transmettent une information est grand. Leur fréquence croît plutôt en fonction de leur périmètre que de leur surface : 5,6 % s'ils mesurent 1 × 1 mm, 8,4 % pour 2 × 2 mm, 13,2 % pour 4 × 4 mm, 33,7 % pour 10 × 10 mm, ce qui confirme une fois de plus le caractère local de cette information (*loc. cit.*). La modification apparaît toujours sous forme de secteurs bien individualisés, mais plus la taille des semis est grande et plus court est le délai moyen observé (*fig.* 2). Lorsque les semis dépassent 1 mm², il y a toujours deux catégories de thalles mais parmi ceux qui ont reçu une information du semis il y en a qui forment un secteur sans délai appréciable après leur transfert.

Il existe donc bien une phase d'incubation entre les deux événements aléatoires. Le premier n'intervient certainement pas avant que les articles mycéliens ne soient âgés d'une trentaine d'heures, peut-être parce qu'il affecte des fonctions cellulaires jusque-là absentes ou incapables de varier. Une phase d'incubation de 10 h est encore nécessaire pour que le second événement soit efficace. Elle est plus probablement consécutive au premier que liée au second, car la modification conserve son caractère aléatoire même lorsque la taille du semis lui permet de s'extérioriser dès le début de la croissance du nouveau thalle.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(¹) Ce travail a bénéficié de l'aide du Fonds de Développement de la Recherche scientifique et technique.

(²) J. Chevaugeon et L. Clouet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4068.

(*Faculté des Sciences d'Orsay, Institut de Biologie expérimentale* et *C. N. R. S., Laboratoire de Génétique physiologique.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Infrastructure et différenciation des cellules criblées de* Cucurbita pepo. *Relations entre la membrane pectocellulosique et les membranes plasmiques du cytoplasme.* Note (*) de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans les cellules criblées en cours de différenciation, les dictyosomes et le réticulum endoplasmique élaborent des vésicules à contenu clair. Des enclaves analogues et d'autres, généralement plus grandes, se voient en continuité avec la pellicule ectoplasmique. Ces structures suggèrent des échanges, dans les deux sens, entre le cytoplasme et la membrane paraplasmique.

La différenciation des cellules criblées comporte des élaborations membranaires importantes, qui réalisent non seulement les cribles mais les parois latérales. Celles-ci sont irrégulièrement épaissies et présentent l'aspect « nacré », caractéristique. Les résultats résumés dans cette Note ont été obtenus par les mêmes techniques que dans la précédente ([1]) et décrivent des structures particulières, qui se rencontrent régulièrement dans le cytoplasme, pendant l'élaboration des « membranes nacrées » et des cribles.

1. La plus apparente concerne les dictyosomes, qui se trouvent constamment entourés de nombreuses vésicules golgiennes de dimensions inaccoutumées (*fig.* 1, *vg*). Ces vésicules apparaissent malheureusement « vides », tout se passant comme si leur contenu n'était pas « fixé », au sens littéral, dans nos préparations. Des enclaves analogues se trouvent apparemment disséminées dans le cytoplasme, mais, en général, les régions les plus alvéolisées, par suite de l'abondance des vésicules, sont celles où les dictyosomes sont très nombreux (*fig.* 1).

2. D'autre part, le réticulum endoplasmique, qui constitue typiquement de longs saccules aplatis, grossièrement parallèles à la paroi des cellules, forme çà et là des dilatations, parfois très volumineuses. C'est notamment le cas après la disparition du tonoplaste, qui se produit dans le même temps que ces différenciations ([1]) (*fig.* 2 et 5 à 8, *re*). Le contenu des poches du réticulum n'est pas plus conservé que celui des ampoules golgiennes.

3. Enfin, que ce soit contre les membranes latérales ou contre les cribles en cours de différenciation, les profils de la pellicule ectoplasmique sont généralement très sinueux (*fig.* 2 à 6). Vue de la cavité cellulaire, la surface cytoplasmique est donc fortement accidentée par de nombreux reliefs qui repoussent le cytoplasme pariétal. Ces invaginations sont de dimensions et d'aspects multiples.

Les unes forment de simples ampoules d'apparence vide et de dimensions voisines de celles des vésicules golgiennes (*fig.* 3, flèches). Il se peut qu'elles

proviennent de telles vésicules, qui se déverseraient dans l'espace membranaire, comme cela se produit dans la coiffe du Maïs ([2]) ou dans les tentacules muqueux des *Drosera* ([3]), mais nous n'avons pu en obtenir de preuve.

D'autres renferment des vestiges de hyaloplasme ou de membranes plasmiques (*fig.* 2, *b*; fig. 5 et 6, flèches) et sont fréquemment coiffées par des saccules du réticulum endoplasmique (*fig.* 3, *b*). Dans certains cas, au moins, notamment sur les barreaux des cribles en cours d'épaississement (*fig.* 2 et 3, *b*), ces figures représentent visiblement des apports de substances destinées à construire de la membrane. Le réticulum endoplasmique se comporterait alors comme un système de transport et d'accumulation, sinon d'élaboration, de matériaux pré-membranaires. La figure 9 montre d'ailleurs des sortes de vésicules (*vs*), probablement issues du réticulum endoplasmique, en situation identique à celle des disques callosiques décrits par Esau et coll. ([4]).

Il reste enfin à rendre compte d'invaginations généralement volumineuses, dont le contenu est en continuité avec une couche claire qui revêt intérieurement la membrane « nacrée » (*fig.* 4, 5, 7 et 8, *vm*). Le contenu de ces espaces, de nouveau, ne paraît pas conservé par le tétroxyde d'osmium. Ces poches, qui évoquent des processus de pinocytose, sont surtout abondantes aux lieux les plus épaissis de la membrane. Elles peuvent être coiffées par des nappes de réticulum endoplasmique, qui sont alors plus ou moins hypertrophiées (*fig.* 7 et 8, *re*).

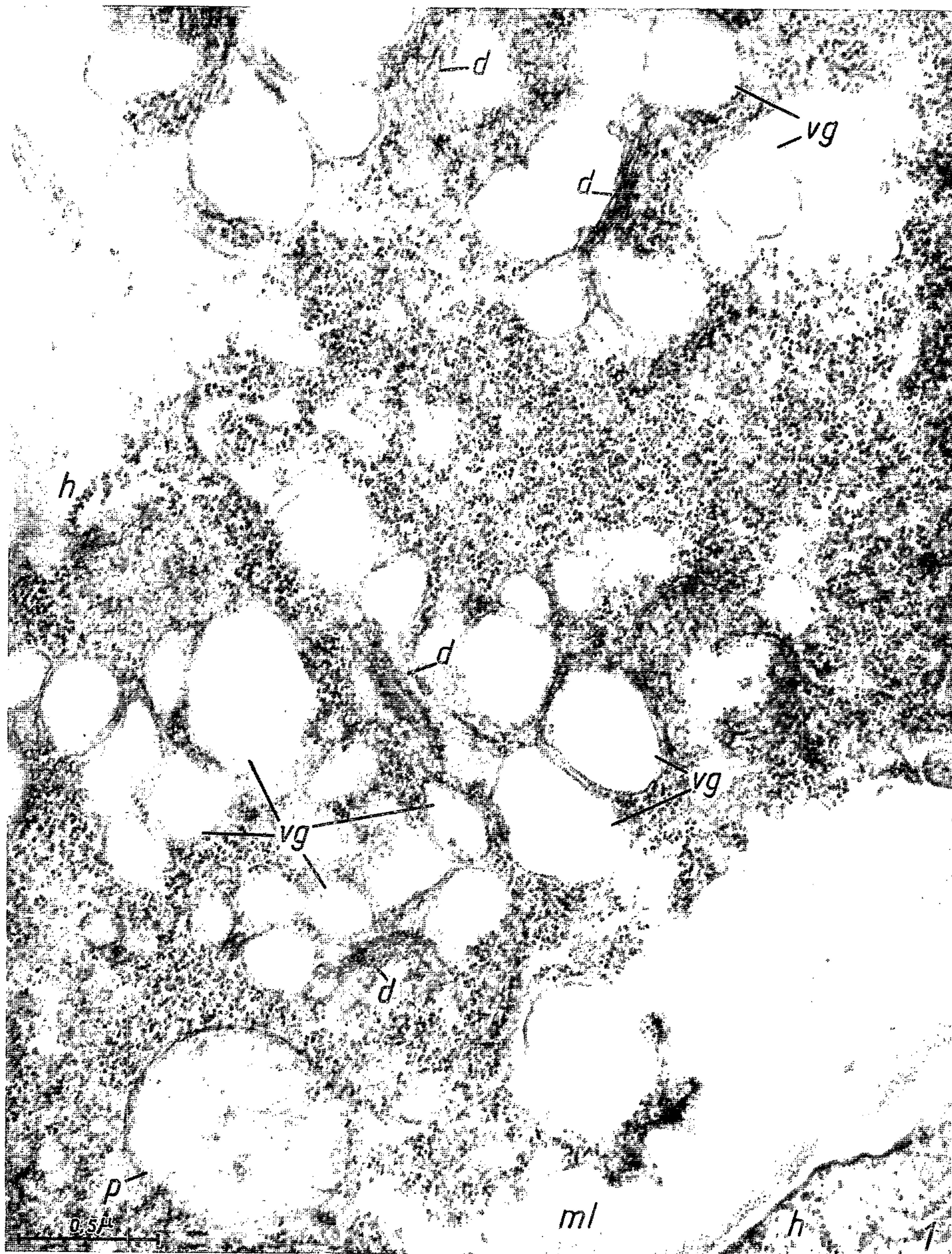
Explication des figures.

Toutes les figures concernent de jeunes cellules criblées de *Cucurbita pepo*. Fixation : OsO_4; inclusion : araldite M; contrastant : $KMnO_4$.

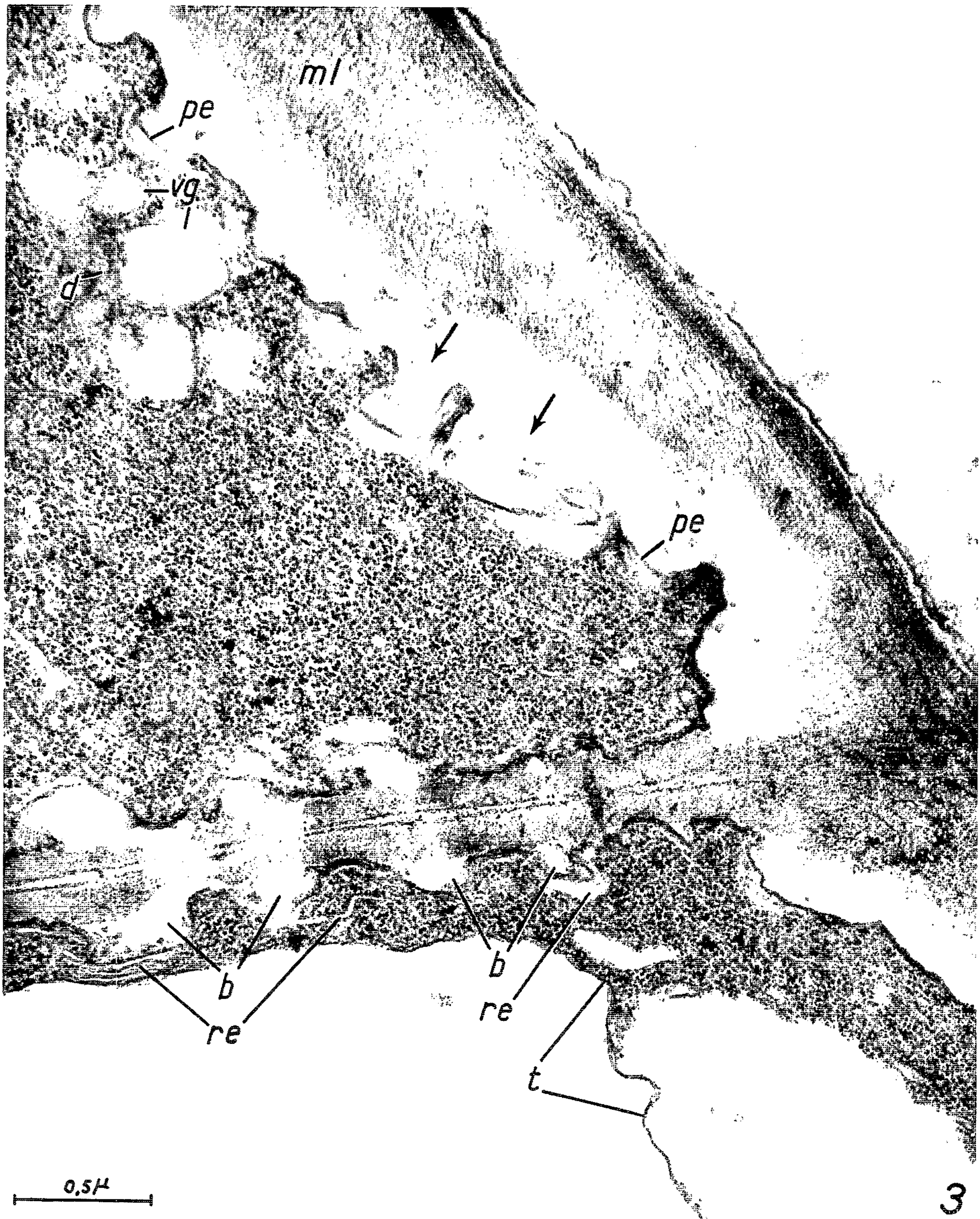
Fig. 1. — Aire cytoplasmique latérale renfermant de nombreux dictyosomes *d* entourés de vésicules golgiennes de dimensions relativement grandes *vg* dont le contenu n'est pas apparemment conservé. *ml*, membrane latérale (« nacrée »); *p*, plaste dégénérescent; *h*, structures fibrillaires hélicoïdales portant les ribosomes, dont ce cytoplasme est encore densément pourvu. (G × 45 000.)

Fig. 2. — Portion de membrane terminale, au début de la différenciation du crible. Les cytoplasmes des deux cellules, encore très riches en ribosomes, tapissent les deux faces de la membrane, le tonoplaste a disparu. Le réticulum endoplasmique *re* forme des nappes parallèles à la membrane et localement dilatées. *b*, barreaux du crible, en cours d'épaississement, renfermant des vestiges cytoplasmiques et se présentant comme des replis de la pellicule ectoplasmique, parfois coiffés par le réticulum (haut de la figure); *vg*, vésicules golgiennes. (G × 45 000.)

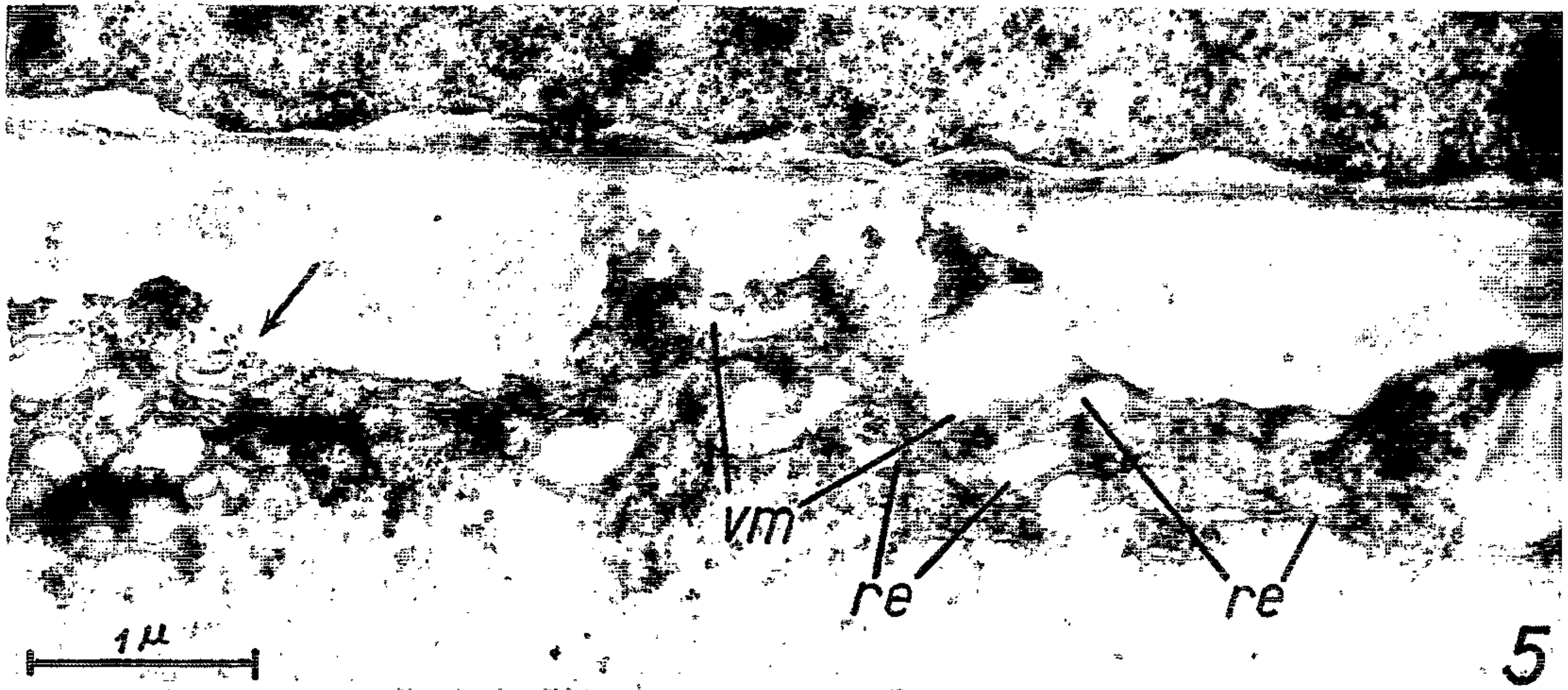
Fig. 3. — Sinuosités de la pellicule ectoplasmique *pe*, tant contre la membrane latérale *ml* que de part et d'autre d'un jeune crible en cours de différenciation. Le réticulum endoplasmique *re* recouvre les épaississements membranaires *b* en cours d'élaboration. Les lieux marqués de flèches suggèrent l'incorporation de vésicules provenant, soit du réticulum, soit de dictyosomes (analogues aux vésicules *vg*) au matériel membranaire « nacré ». *d*, dictyosome; *t*, tonoplaste, en partie détaché du cytoplasme pariétal. (G × 45 000.)

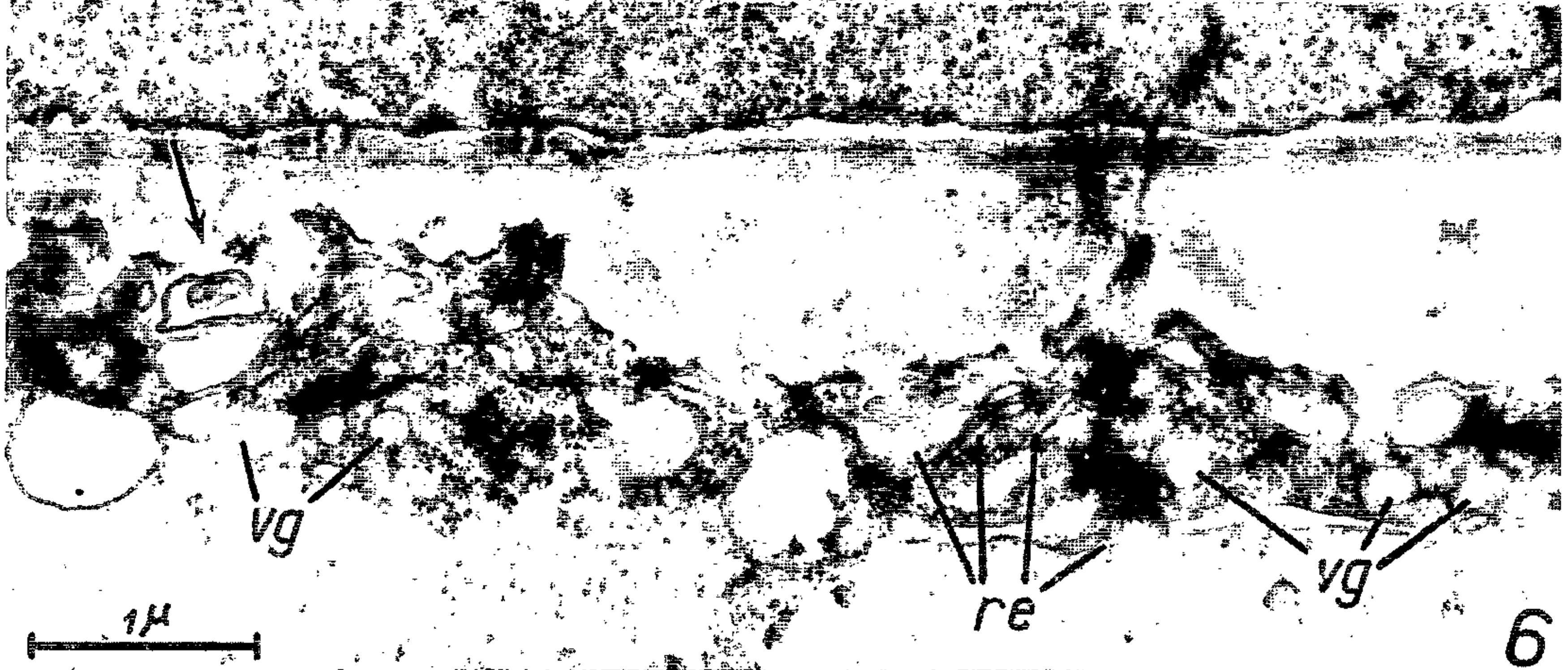

d
vg
d
h
d
vg
vg
d
p
0,5 μ
ml
h
1

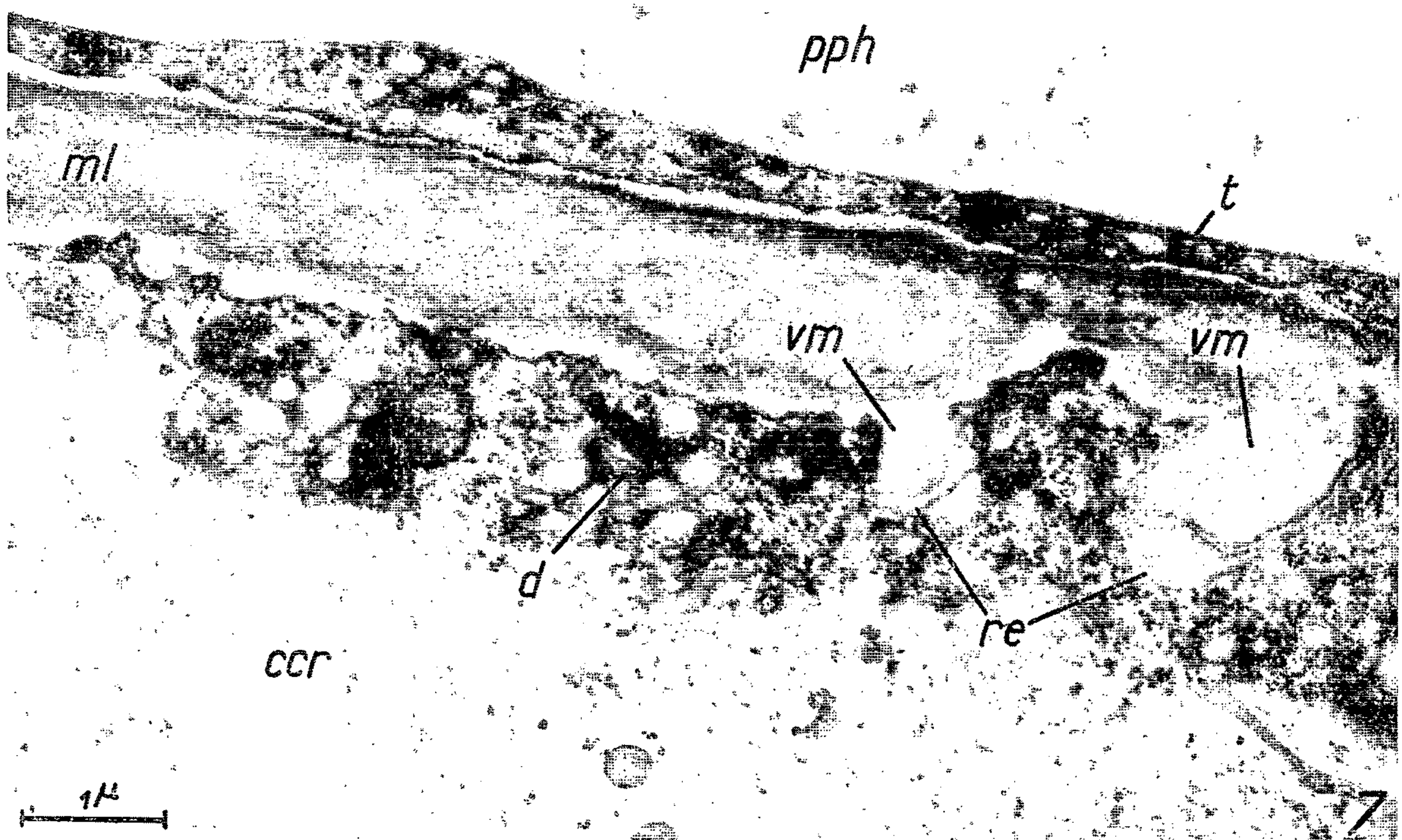

re
vg
b
re
b
b
re
vg
b
0,5μ
2


ml
pe
vg
l
d
pe
b
b
re
re
t
0,5μ
3

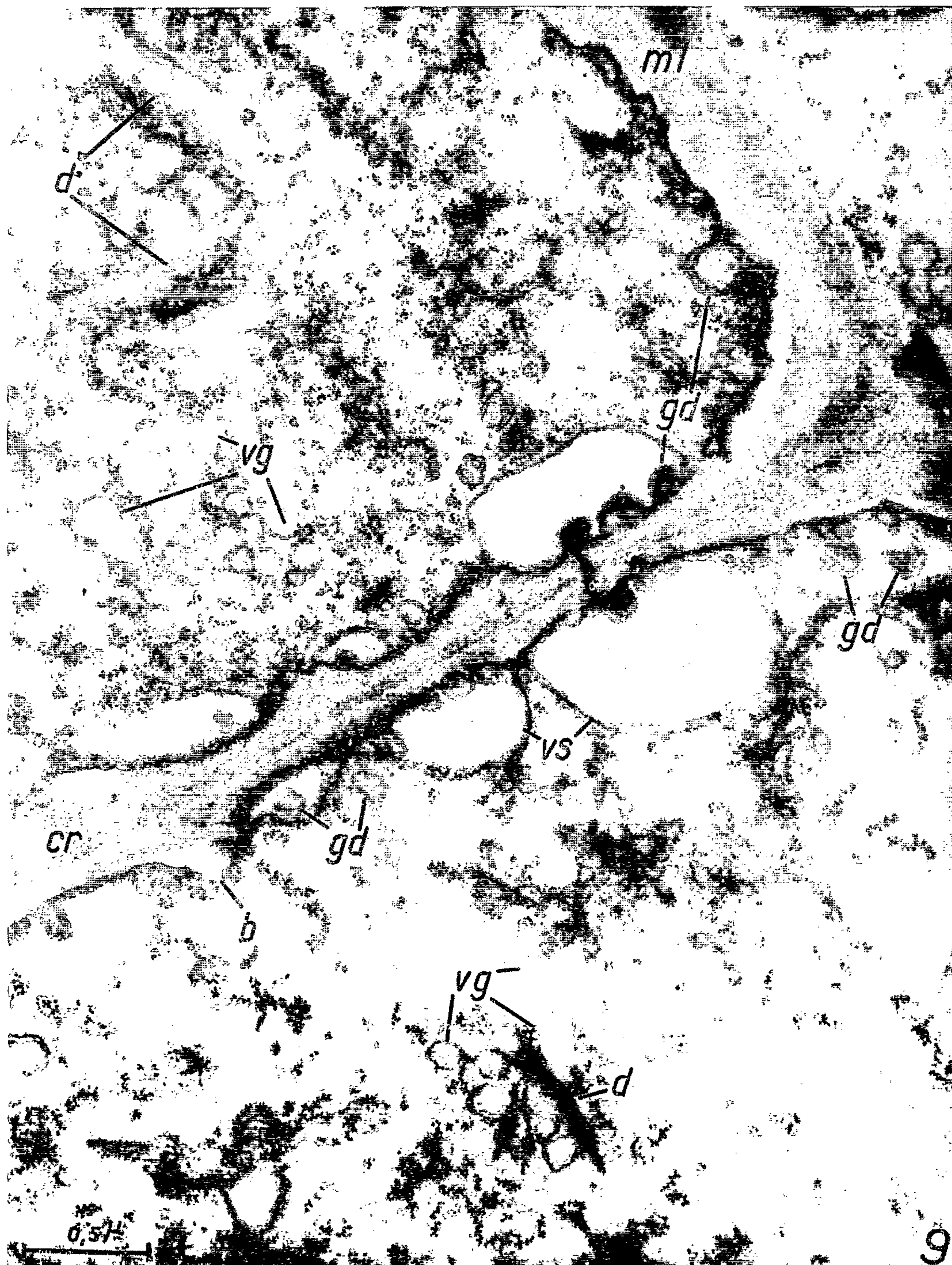

pph
ml
vg
vm
1μ
4


vm
re
re
1μ
5


vg
re
vg
1μ
6


pph
ml
t
vm
vm
d
re
ccr
1μ
7


cc
vm
ml
re
re
d
d
vm
ccr
1μ
8



ml
d
gd
vg
gd
vs
cr
gd
b
vg
d
0,5 μ
9

Fig. 4. — Sinuosités de la pellicule ectoplasmique, contre la membrane latérale *ml*. *vm*, vésicules « membranaires » résultant probablement de l'invagination de la pellicule ectoplasmique et suggérant une absorption de liquide par pinocytose; *pph*, cellule de parenchyme phloémien, dont le tonoplaste est bien net. (G × 20 000.)

Fig. 5. — Id. Réticulum endoplasmique reportant de nombreuses dilatations, très abondant au voisinage des poches *vm*. La flèche indique un lieu où ce réticulum semble s'incorporer au matériel membranaire. (G × 20 000.)

Fig. 6. — Id. Activité apparemment considérable du réticulum endoplasmique au voisinage de la membrane nacrée. La flèche indique un lieu où ce réticulum établit des relations complexes avec l'espace membranaire. (G × 20 000.)

Fig. 7. — Id. « Vésicules membranaires » *vm* coiffées par des dilatations localisées du réticulum endoplasmique *re*. *d*, dictyosome; *ml*, membrane latérale, tapissée de part et d'autre d'une couche claire caractéristique; *pph*, cellule de parenchyme phloémien, avec tonoplaste *t*, ce dernier a disparu dans la cellule criblée *ccr*. (G × 16 300.)

Fig. 8. — Autres poches *vm* formées par la pellicule ectoplasmique au-dessous d'épaississements de la membrane nacrée *ml*. *cc*, cellule-compagne; *ccr*, cellule criblée (sans tonoplaste); *d*, dictyosomes avec leurs vésicules; *re*, réticulum endoplasmique, longeant çà et là les poches *vm*. (G × 23 000.)

Fig. 9. — Début d'élaboration d'une membrane criblée *cr*. Formation de vésicules *vs*, à contenu clair, disposées en vis-à-vis contre les aires où se différencieront les pores. Cette situation est superposable à celle des *disques de callose* décrits par Esau et coll. [1]. *b*, début d'épaississement des barreaux. Les globules plus ou moins denses *gd*, entourés de membranes plasmiques multiples, qui vont adhérer à la paroi ou s'y incorporer, n'ont pas été interprétés. (G × 37 000.)

Ces formations ne se trouvent, du moins les plus volumineuses, ni dans les cellules compagnes *cc* (*fig.* 8), ni dans les cellules parenchymateuses *pph* (*fig.* 4 et 7). Cependant, les profils de la pellicule ectoplasmique de ces cellules sont finement sinueux et s'appliquent également contre une fine couche claire. Leurs dictyosomes forment aussi des ampoules périphériques, mais plus petites que dans les cellules criblées.

Ces observations, forcément statiques, ne permettent généralement pas de préciser le sens des échanges qu'elles suggèrent entre le cytoplasme des cellules criblées et leurs parois « nacrées ». Il est probable que les dictyosomes participent à la construction même de ces parois, comme dans les cellules de coiffe du Maïs [2] et que, de plus, le réticulum endoplasmique y collabore, comme dans les cellules radiculaires d'*Allium* [3]. Par contre, les plus grandes invaginations ectoplasmiques suggèrent que des solutions accumulées dans des espaces de la membrane nacrée, peut-être notamment dans la couche claire interne, entrent dans les cellules criblées par pinocytose.

Si ce processus, actuellement hypothétique, se trouvait confirmé, l'entrée de liquides, par pinocytose, constituerait l'aspect « vital » essentiel du fonctionnement des tubes criblés. Les cellules qui les entourent joueraient probablement un rôle important dans ce transit, ainsi que la membrane nacrée, et la surpression qui s'établit dans les tubes criblés pourrait être

une résultante de ces processus. On serait enfin tenté de les accuser du repoussement et de l'élimination du tonoplaste *t* (1). Bien entendu, il reste à soumettre ces diverses hypothèses à l'épreuve de l'expérimentation.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) R. BUVAT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 5193.

(2) H. H. MOLLENHAUER, W. G. WHALEY et J. H. LEECH, *J. Ultrastructure Res.*, 5, 1961, p. 193-200.

(3) E. SCHNEPF, *Flora*, 151, 1961, p. 73-87.

(4) K. ESAU, V. I. CHEADLE et E. B. RISLEY, *Bot. gaz.*, 123, 1962, p. 233-243.

(5) K. R. PORTER et R. MACHADO, *European regional Conf. on Electron microscopy*, Delft, 1960, p. 754-758.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Structure de la tige chez le genre* Monimia *Thou.; applications de l'histologie du xylème à la phylogénie.* Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

La tige du *Monimia* se fait remarquer par l'abondance des poils tecteurs sclérifiés groupés en faisceaux, le grand développement du stéréome, puis par la coexistence, dans le bois secondaire, de trachéides, de pseudo-trachéides et de fibres libriformes. L'histologie du xylème révèle, chez ce genre, au point de vue phylogénique, un degré moyen d'évolution.

Dans un précédent article ([1]), nous avons examiné la structure du bois secondaire chez une vingtaine de genres de Monimiacées; nous y mettions en évidence de grandes variations en ce qui concerne les particularités histologiques des vaisseaux et des fibres.

La présente Note est consacrée à l'étude du genre *Monimia*, lequel renferme quatre espèces endémiques des îles Mascareignes. Nous décrirons en détail la structure de la tige du *M. ovalifolia* Thou. La section transversale d'un rameau de 2 mm de diamètre nous révèle l'existence d'un trichome important, constitué de poils tecteurs groupés en faisceaux nombreux et très rapprochés. Chacun de ces faisceaux comprend plusieurs éléments unicellulaires unis par leur base, formant ainsi un pied pluricellulaire solidement enfoncé dans l'écorce, pénétrant parfois jusqu'à la troisième assise. Immédiatement en dehors de l'épiderme, les poils d'un même faisceau se séparent et divergent de façon à offrir dans leur ensemble un aspect étoilé; ces parties libres, droites ou légèrement arquées, atteignent une longueur de 60 à 140 μ. Tous ces poils tecteurs ont une paroi épaisse et fortement imprégnée de lignine depuis la base jusqu'au sommet.

Un appareil pilifère analogue a été signalé par Mme Perraud ([2]) chez certaines espèces de Tiliacées et de Malvacées, principalement chez l'*Abutilon glaucum* Webb. et chez le *Pavonia Kotschii* Hochst.

Les cellules épidermiques sont très petites et aplaties. Nous constatons l'apparition précoce d'un périderme, lequel a ses initiales vers le milieu de la zone corticale; le liège et le phelloderme se composent de 3-4 assises d'éléments. En dehors du suber, l'écorce reste parenchymateuse; en dedans du phelloderme, la région corticale interne renferme quelques éléments sclérifiés.

Des cordons fibreux péricycliques alternent avec des amas de grandes cellules à paroi lignifiée, constituant ainsi un cercle complet de stéréome.

Le liber, en anneau mince et cellulosique, entoure un cylindre ligneux secondaire totalement sclérifié. Les vaisseaux du bois primaire sont plongés dans un parenchyme cellulosique.

La moelle occupe au moins la moitié du diamètre total; elle se compose de cellules polygonales, globuleuses ou ovoïdes, limitant de petits méats;

leur membrane imprégnée de lignine est pourvue de nombreuses petites ponctuations circulaires.

Examinons la coupe transversale d'une tige de 5 mm de diamètre. La zone corticale externe est exfoliée par un liège de 5-8 rangées de cellules; à ce niveau, la zone corticale interne se distingue par la lignification de la plupart de ses constituants.

Le liber secondaire reste en un anneau assez mince; on y remarque, par places, quelques scléréides différenciées surtout à l'intérieur des rayons médullaires.

Le cylindre ligneux qui représente, à ce stade, un peu plus de la moitié du diamètre total, est divisé en nombreux secteurs par des rayons médullaires flexueux; ces derniers comprennent 3-5 rangées d'éléments sclérifiés, tantôt isodiamétriques, tantôt légèrement allongés dans le sens radial. Chaque secteur se compose, en majeure partie, de fibres à paroi épaisse de 4 à 6 μ, de section triangulaire, quadrangulaire ou pentagonale; les vaisseaux, dont le calibre ne dépasse pas 45 μ, se trouvent isolés ou réunis en petits groupes. La moelle non lacuneuse, toujours sclérifiée, occupe ici à peine le tiers du diamètre total.

Les tiges âgées du *M. rotundifolia* Thou. et du *M. citrina* Tul. offrent une structure analogue à celle du *M. ovalifolia* Thou. On y remarque cependant un diamètre plus accentué de la moelle; de plus, les rayons médullaires du liber secondaire sont presque totalement formés de scléréides.

Il nous reste à décrire le bois secondaire de ces trois espèces, vu en coupes longitudinales. Les vaisseaux se montrent constitués d'éléments de dimensions moyennes (350 à 700 μ); leurs parois terminales obliques présentent parfois des perforations scalariformes à 3-6 barreaux; lorsque leur nombre est plus élevé (8-15), les barreaux tendent à s'anastomoser ou à se disloquer. Fréquemment, les cloisons obliques sont percées d'une large ouverture simple, oblongue ou elliptique. Les faces latérales possèdent des ponctuations toujours aréolées.

Outre les vaisseaux qui apparaissent plutôt clairsemés, le bois secondaire renferme abondamment : 1° des trachéides effilées aux extrémités, à ponctuations aréolées, tantôt étirées à fentes parallèles, tantôt circulaires ou elliptiques, à fentes obliques et croisées; 2° des pseudo-trachéides, lesquelles ne diffèrent des trachéides que par la présence de 1-3 cloisons transversales creusées de petits pores. Nous signalerons ici deux types de trachéides et de pseudo-trachéides : les unes restent fermées, ne communiquant entre elles que par les fentes de leurs aréoles (trachéides vraies et véritables pseudo-trachéides); les autres ont leur paroi percée d'une perforation simple à proximité de chacune des pointes terminales (trachéides ouvertes et pseudo-trachéides perforées). Leur longueur varie de 300 à 600 μ; elles s'associent en groupes dans lesquels ces quatre catégories se trouvent réunies.

Le prosenchyme comprend, d'autre part, d'importants amas de fibres libriformes à fentes en X et dépourvues de toute aréole.

Les rayons médullaires, examinés en coupes tangentielles, se composent d'éléments allongés dans le sens vertical; leur hauteur mesure ordinairement de 60 à 150 μ, et s'élève parfois jusqu'à 180 μ, tandis que leur largeur ne dépasse pas 20 μ. Leur paroi sclérifiée, épaisse de 2 à 3 μ, est pourvue de nombreuses petites ponctuations.

D'après les principes de la phylogénie, certaines particularités histologiques du xylème révèlent, chez le *Monimia*, un état nettement primitif : 1° le faible calibre des vaisseaux; 2° leurs éléments à parois terminales très obliques; 3° l'abondance des trachéides et des pseudo-trachéides; 4° l'allongement vertical des constituants des rayons médullaires.

A ces caractères, nous joignons les suivants qui manifestent un stade sensiblement plus évolué : 1° la fréquence de la perforation simple des vaisseaux; 2° la réduction des barreaux de leurs perforations scalariformes; 3° l'importance des amas de fibres libriformes.

L'étude de la morphologie florale nous amène à mentionner principalement : 1° dans la fleur mâle, la multiplicité des étamines insérées suivant le trajet d'une spirale; 2° dans la fleur femelle, l'absence de staminodes, puis le nombre parfois indéfini de carpelles qui se transforment à maturité en une drupe multiple. Par cette organisation de l'androcée et du gynécée, le *Monimia* conserve le type ancestral; il est comparable aux genres *Leviera*, *Tambourissa*, *Palmeria*, *Hedycarya*, *Peumus*, ainsi qu'à trois genres malgaches décrits récemment par Cavaco ([3]) : *Phanerogonocarpus*, *Decarydendron*, *Hedycaryopsis*. Par la polystémonie et la polycarpie, ces Monimiacées offrent la disposition la plus archaïque.

Nous rappellerons brièvement quelques-unes de nos observations antérieures sur l'histologie du xylème de cette famille dans ses rapports avec la phylogénie. Nous ne mentionnons pas ici le genre *Amborella*, désormais le représentant unique de la famille des Amborellacées, caractérisée par l'« homoxylie vraie » [([4]), ([5])]. C'est l'*Atherosperma* qui possède le bois le plus primitif en raison du grand nombre de barreaux des perforations scalariformes et du prosenchyme formé exclusivement de trachéides. Vient ensuite le genre *Doryphora* qui diffère par le nombre de barreaux moins élevé et l'existence de fibres trachéides. C'est, par contre, le *Peumus* qui réalise le maximum d'évolution par la constance des perforations simples et des fibres libriformes. Immédiatement au-dessous, nous introduisons le *Palmeria* distinct seulement du précédent par les fibres trachéides qui remplacent les fibres libriformes.

En nous basant sur les modes de perforations, nous placerons le *Monimia* auprès du *Siparuna* et du *Bracteanthus*; mais, par la présence de trachéides vraies, il devient plus primitif que ces deux autres genres, dont le prosenchyme se compose, chez le premier, de fibres libriformes, chez le second, de fibres trachéides.

Par la coexistence de trachéides et de fibres libriformes, puis par l'absence de fibres-trachéides, le *Monimia* se distingue de tous les genres

de cette famille décrits précédemment; à ce point de vue, il se montre plus évolué que les genres *Laurelia* et *Nemuaron* dont le prosenchyme ne comprend que des trachéides, mais plus archaïque que le *Trimenia* et le *Leviera* chez lesquels on trouve toujours des fibres libriformes.

D'après l'ensemble des particularités histologiques du xylème sur lesquelles on base le critérium phylogénique, le *Monimia* nous paraît prendre rang parmi les genres de Monimiacées qui occupent, dans le sens évolutif, un niveau intermédiaire.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) R. Lemesle et Y. Pichard, *Rev. gén. Bot.*, 61, 1954, p. 69.

(2) J. Perraud, *Les caractères anatomiques du xérophytisme dans la végétation mauritanienne* (*Thèse Docteur ès Sciences naturelles*, Marseille, 1934.

(3) A. Cavaco, *Flore de Madagascar et des Comores, Monimiacées*, 1959, p. 3 et 8.

(4) L. L. Money, I. W. Bailey et B. G. L. Swamy, *J. Arnold Arbor.*, 31, 1950, p. 372.

(5) R. Lemesle, *Bull. Soc. bot. F.*, 103, 1956, p. 650.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du molybdène sur la teneur en azote et la répartition des acides aminés de la plantule du Maïs.* Note (*) de Mlle **Jeanne Berducou** et M. **Régis Mache**, transmise par M. Raoul Combes.

De faibles doses de molybdène apportées sous forme de molybdate de potassium augmentent le taux d'azote total et d'azote soluble de racines de plantules de Maïs W 464. La quantité d'acides aminés est modifiée dans ces organes. Le molybdène active la formation de l'acide aspartique, l'acide glutamique, la β-alanine et la sérine.

Les recherches sur le rôle du molybdène dans le métabolisme azoté des végétaux ont établi que cet oligoélément était directement ou indirectement associé à la réduction des nitrates [1]. Nicholas et coll. [2] ont mis en évidence la participation de ce métal dans la constitution de la nitrate réductase. D'après des travaux récents [3], le molybdène pourrait jouer un rôle non seulement dans le processus de réduction des nitrates, mais aussi dans les processus ultérieurs jusqu'à la synthèse des protéines. Nous avons étudié l'influence de faibles doses de ce corps sur la germination du Maïs W 464, et montré qu'il augmente la croissance et la teneur en eau de la plantule [4]. Ce travail résume les résultats obtenus sur la teneur en azote et la répartition des acides aminés et des amides de l'appareil aérien et de l'appareil radiculaire de jeunes Maïs W 464 âgés de 6 jours et ayant effectué leur croissance dans les conditions expérimentales précédemment définies [4] : graines mises à tremper pendant 24 h dans de l'eau déminéralisée contenant par litre, sous forme de molybdate de potassium les quantités en molybdène suivantes : 0,005, 0,050 et 0,250 mg. Les graines déposées ensuite dans des bacs sur du papier filtre imbibé d'une même quantité des solutions indiquées ou d'eau déminéralisée servant de témoin, sont mises à germer à l'étuve obscure à 24°C, l'humidité étant de 80 %; au 3e jour de germination, les bacs sont transportés dans une étuve vitrée de même conditionnement. Au bout du 6e jour de croissance, les dosages d'azote total, soluble et protéique ont été faits avec l'appareil de « Parnas et Wagner ». Plusieurs dosages ont été effectués pour chaque traitement. Le tableau I donne les résultats moyens en milligrammes d'azote obtenus sur 1 g de matière sèche.

La lecture de ce tableau met en évidence certains faits : on note une augmentation d'azote total dans l'appareil radiculaire des plantules ayant poussé en présence de la plus faible dose de molybdène; l'azote soluble est en quantité plus importante que pour les plantules témoins, le taux d'azote protéique est sensiblement le même : la dose la plus forte de molybdène a provoqué un abaissement du taux d'azote total des plantules de Maïs. Dans l'appareil aérien nous constatons, par rapport aux

TABLEAU I.

Variation de la teneur en azote en milligrammes sous l'influence de faibles doses de molybdène utilisées sous forme de molybdate de potassium.

Doses de molybdène (mg/l).	Appareil aérien.			Appareil radiculaire.		
	Azote total.	Azote soluble.	Azote protéique.	Azote total.	Azote soluble.	Azote protéique.
0	52,7	28,3	24,4	29,7	15,4	14,3
0,005	48,4	23,2	25,2	31,3	16,5	14,8
0,050	46,8	26,6	20,2	28	14,6	13,4
0,250	42	24,1	17,9	26	13,2	12,8

témoins, une légère diminution du taux d'azote total pour toutes les plantules soumises à l'action du molybdène. On remarque, en outre, en présence de la dose de 0,005 mg/l de molybdène une augmentation de l'azote protéique.

La proportion accrue d'azote total, surtout d'azote soluble dans les racines des jeunes Maïs effectuant leur croissance en présence d'une faible dose de molybdène ayant particulièrement retenu notre attention, nous avons étudié la répartition des acides aminés et des amides. Cette étude a été ainsi conduite : au terme du 6e jour de croissance, les plantules sont récoltées et divisées en trois lots de 10 plantes, les tiges et les racines

TABLEAU II.

Répartition des acides aminés et des amides chez des plantules de Maïs, développées durant 6 jours en présence de faibles doses de molybdène

(— indique l'absence, + indique la présence en plus ou moins grande quantité suivant le nombre de croix).

	Racines.				Tiges.			
		Molybdène (mg/l).				Molybdène (mg/l).		
	T.	0,005.	0,050.	0,250.	T.	0,005.	0,050.	0,250.
Tryptophanne	—	—	—	—	—	—	—	—
Leucine + isoleucine	++	++	++	++	+++	++	++	++
Tyrosine	—	—	—	+	+	+	+	+
Phénylalanine	—	—	—	+	+	+	+	+
Valine					+++++	++++	++++	++++
Alanine	+++	+++	+++	+++	++++	+++	+++	+++
Proline					+	+	+	+
L-aminobutyrique					++++	++++	++++	++++
Glutamine					++++	+++	+++	+++
Asparagine	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
β-alanine	—	++	+	+	+	+	+	+
Sérine	+	++++	++	++	—	++	++	+++
Histidine					+	+	+	+
Arginine					+	+	+	+
Lysine					+	+	+	+
Acide aspartique	—	+++	+++	+++	+	+	+	+
» glutamique	—	+	++	++	+	+	+	+
Cystéine					+	+	+	—

sont séparées. Le matériel végétal est mis à sécher sous vide en présence de chlorure de calcium. Chaque échantillon est broyé au mortier avec 10 ml d'alcool à 80 %. On filtre sous vide, le liquide est transvasé et agité dans une ampoule à décanter avec 30 ml de chloroforme, on laisse reposer 10 mn puis on récupère la phase aqueuse. Après déshydratation à 35° sur plaque chauffante, on reprend l'extrait dans 5 ml d'eau. La solution est prête pour la chromatographie. Nous avons utilisé le procédé sur couche mince de gel de silice qui permet le décel de très faibles quantités d'acides aminés. 10 µl de la solution sont déposés sur les plaques et analysés en chromatographie bidimensionnelle dans les systèmes suivants :

1. *n*-butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5 v/v);
2. phénol saturé d'eau.

Le temps de développement est de 3 h pour chaque dimension. Les acides aminés sont révélés par une solution de ninhydrine à 1 % dans le butanol après séchage à 100° pendant 5 mn. Le tableau II reporte les résultats obtenus :

De l'ensemble de ces résultats nous retenons que si le molybdène modifie peu la répartition et la quantité des acides aminés des parties aériennes de la plantule de Maïs, il exerce une action sur le métabolisme des protéines dans les racines. Nous notons une proportion plus élevée de sérine, surtout en fonction de la plus faible dose de molybdène, et d'asparagine. On ne décèle la présence de tyrosine et de phénylalanine que lorsque les plantules ont subi l'influence de la plus forte dose éprouvée de l'oligoélément. L'acide aspartique, l'acide glutamique, la β-alanine ne se trouvent pas dans les racines témoins, à ce moment du cycle végétatif; par contre, le molybdène active la formation de ces acides aminés.

D'autres auteurs (5) ont signalé une influence du molybdène sur la répartition des acides aminés de divers végétaux. Leurs travaux concernent des plantes adultes poussant en présence d'une source azotée nitrique ou ammoniacale. Nos recherches mettent en évidence une action du molybdène sur la dégradation des protéines de réserve de la graine de Maïs. Il n'est pas impossible que l'oligoélément ait joué un rôle direct ou indirect dans l'activation des enzymes protéolytiques. Notre travail est poursuivi en vue de la vérification de cette hypothèse.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) E. C. MULDER, *Plant and Soil*, 1, 1948, p. 94-119.
(2) D. J. D. NICHOLAS, A. NASON et W. D. MC ELROY, *J. Biol. Chem.*, 207, 1954, p. 341-351.
(3) M. WOLF, *A. M. Botan.*, 18, 1954, p. 309-325.
(4) J. BERDUCOU, R. MACHE et M. KIREDJIAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3890.
(5) J. POSSINGHAM, *Austr. J. Biol. Sc.*, 10, n° 1, 1957, p. 40-49. F. C. STEWARD et D. MARGOLIS, *Contributions from broyce Thompson Institute*, 21, n° 6, 1962, p. 412-421.

(*Laboratoire de Physiologie végétale,*
École Nationale Supérieure Agronomique, Toulouse.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude histologique de la néoténie de* Chenopodium polyspermum *L.* Note (*) de M. **Roger Jacques** et Mme **Monique Jacques**, transmise par M. Raoul Combes.

Chenopodium polyspermum L., plante de jour court préférante, fleurit très tôt en journée courte à l'état de plantule néoténique. La floraison se manifeste très vite après une dizaine de jours seulement par une fleur terminale. Un mois après la germination cette plantule néoténique a acquis sa structure définitive : sept fleurs s'épanouissent en général.

Le *Chenopodium polyspermum* L. se développant en jour court dès la germination se met rapidement à fleur alors que la jeune plante a encore tous les caractères juvéniles d'une plantule. C'est typiquement un phénomène de néoténie expérimentalement provoquée [1]. Ce phénomène de néoténie est étudié du point de vue histologique. Les akènes sont mis à germer dans des tubes de culture sur de l'eau distillée additionnée de 1 % de gélose. Dès la germination, les plantules sont placées en 9 h d'éclairement (éclairement mixte fluorescent et incandescent de 10 000 lx); la température, de 28° pendant la période claire est de 22° la nuit. Les plantules sont fixées toutes les 24 h dans du fixateur de Navashin et les coupes d'une épaisseur de 3 μ sont colorées à l'hématoxyline de Heidenhain.

La floraison se manifeste d'abord par une fleur terminale; à ce stade les deux premières feuilles sont visibles [(2), (3)]. Apparaissent ensuite deux fleurs axillaires aux deux premières feuilles et deux autres fleurs à l'aisselle

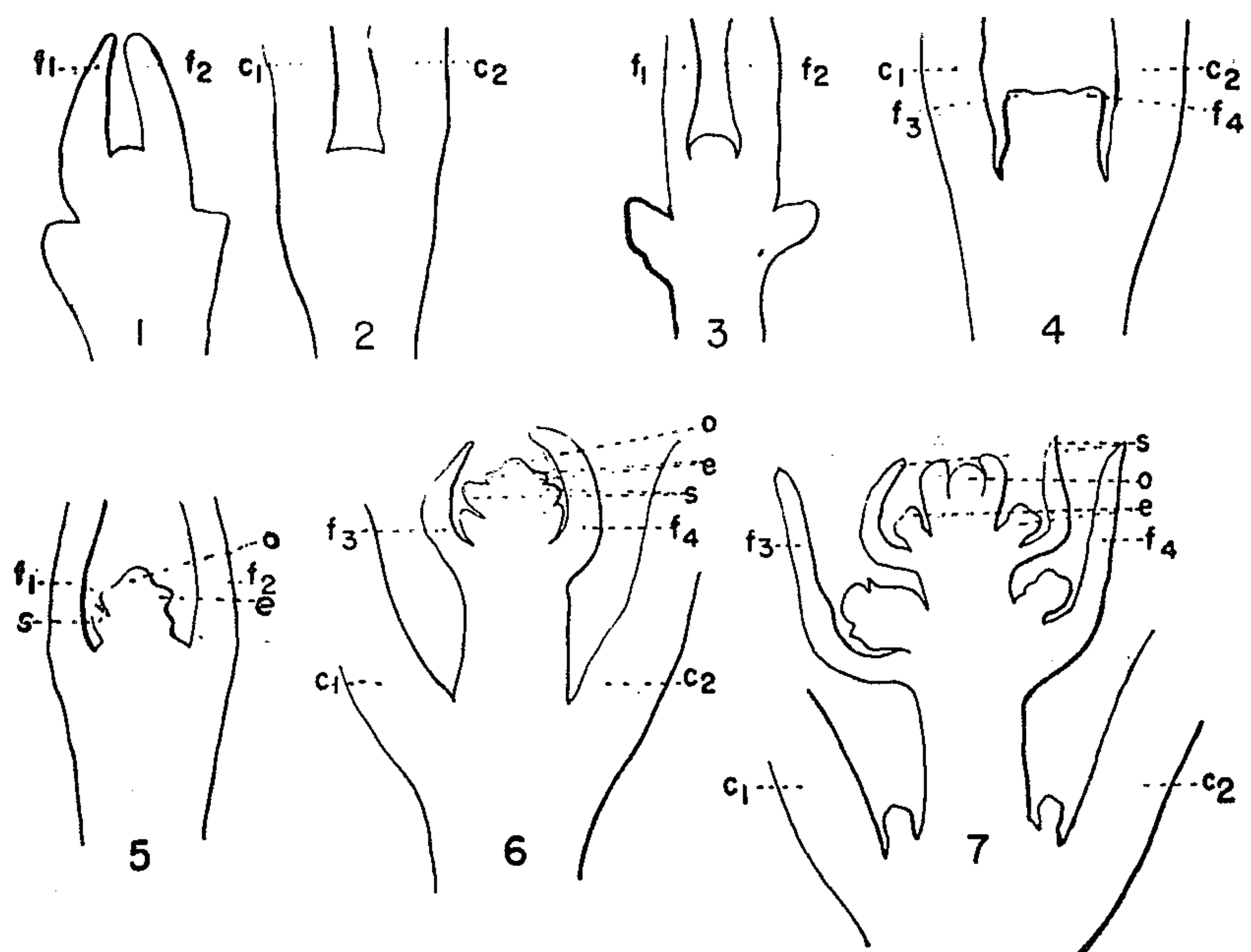


Fig. 1.
c, cotylédon; *e*, étamine; *f*, feuille; *o*, ovaire; *s*, sépale.

de la deuxième paire de feuilles non visible macroscopiquement. Plus tard se forment les deux fleurs axillaires aux cotylédons.

Le plus fréquemment, sept fleurs sont ainsi formées; parfois cinq seulement si la deuxième paire de feuilles n'apparaît pas et plus rarement trois ou une.

Le méristème apical de la plantule sortant de la graine est presque plat et de plus faible dimension (30 μ) dans le plan passant par les deux premières

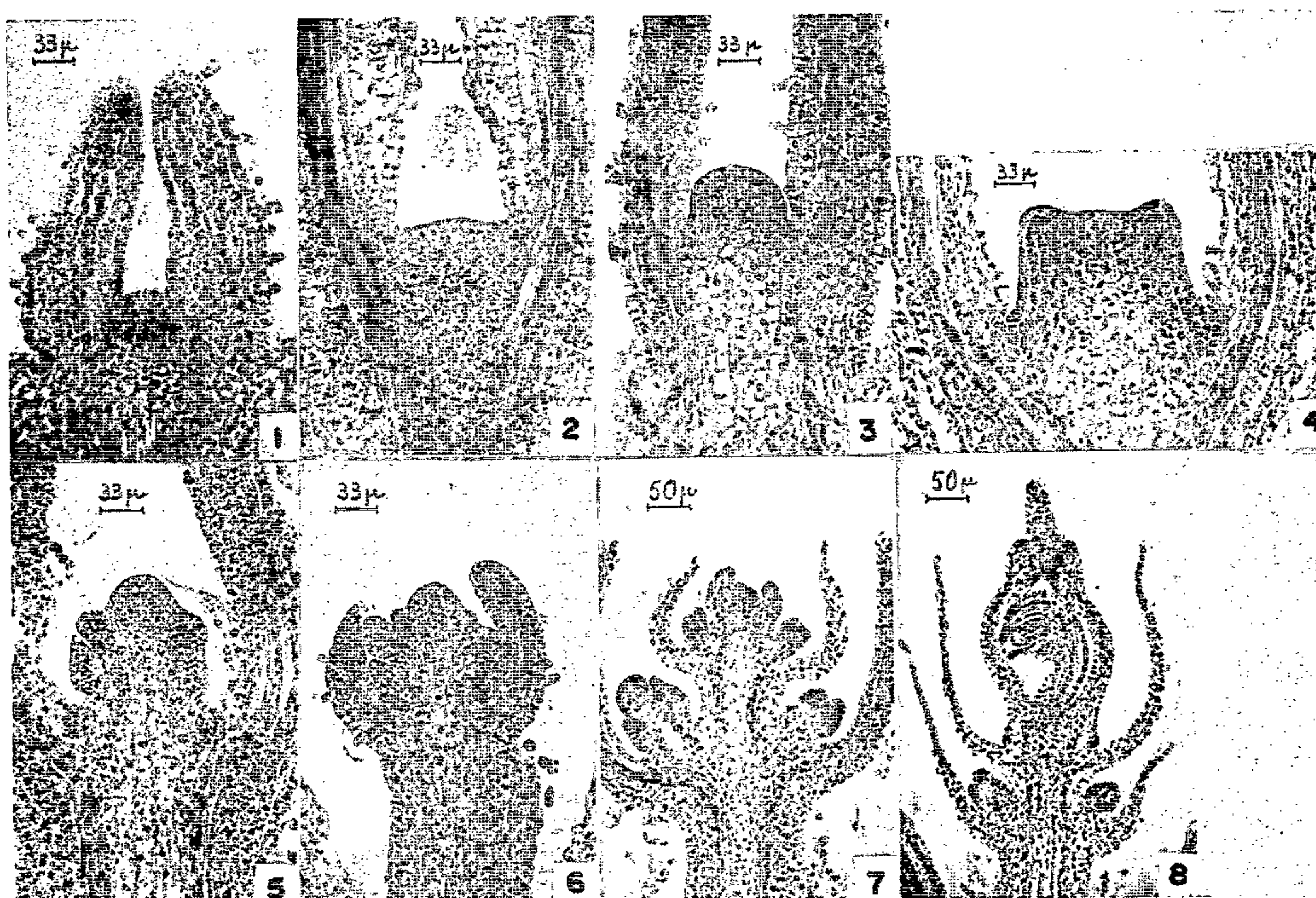


Fig. 2.

Photos 1 et 2. — Apex de la plantule sortant de la graine.
Photos 3 et 4. — Plantule de 4 jours.
Photo 5. — Plantule de 7 jours.
Photo 6. — Plantule de 8 jours.
Photo 7. — Plantule de 12 jours.
Photo 8. — Plantule de 15 à 18 jours.
Photos 2, 4, 6, 7 et 8. — Coupes dans le plan des cotylédons.
Photos 1, 3 et 5. — Coupes perpendiculaires au plan des cotylédons.

feuilles (f 1 et f 2) déjà formées dans la graine (*photo et schéma* 1) que dans le plan des cotylédons (c 1 et c 2) (90 μ) (*photo et schéma* 2). La coupe passant par le plan des deux premières feuilles met en évidence les deux assises tunicales; l'assise superficielle est constituée de cinq cellules dans le plan de la coupe (*photo* 1) tandis qu'elle en comporte 12 dans le plan perpendiculaire (*photo* 2).

L'édification de l'anneau initial se manifeste par une division anticline à l'aisselle d'un cotylédon.

Le corpus peu important est constitué d'un groupe de trois à quatre cellules; le méristème médullaire est déjà bien organisé sous forme de trois files cellulaires. Le schéma et la photo 4 montrent l'élongation du premier entrenœud et la formation de la deuxième paire de feuilles (*f* 3 et *f* 4); l'apex a de nouveau son aire minimale (30 μ) après la surrection des feuilles 3 et 4. A ce stade, les bourgeons axillaires des cotylédons sont différenciés sous forme de quatre à cinq cellules quadrangulaires entourées de cellules aplaties.

Une coupe perpendiculaire au plan des cotylédons (*photo et schéma* 3) met en évidence un apex de 75 μ bombé, de colorabilité homogène : cet apex se transforme en fleur terminale visible en coupe (*photo et schéma* 5) 8 jours après le début de la germination. Les sépales commencent à envelopper la fleur tandis que la tunica va se soulever en un bourrelet staminal. Les méristèmes axillaires des feuilles 3 et 4 s'allongent alors et se transforment en fleurs (*photo et schéma* 6).

De 10 à 12 jours après le semis, la plantule a acquis sa constitution définitive. Ensuite l'évolution se produit comme l'indiquent la photo et le schéma 7 : fleur terminale à éléments entièrement édifiés : sépales (*s*), étamines (*e*) avec sacs polliniques et filets différenciés, ovaire (*o*) dont les carpelles enfermeront le placenta (*photo* 8). Les méristèmes axillaires se transforment peu à peu en fleurs dans un sens basipète. La formation d'une fleur à l'aisselle des cotylédons clôt la vie de la jeune plante.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) P. CHOUARD, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 98, 1951, p. 273-276.

(2) R. JACQUES, *Colloque international sur le Photothermopériodisme*, Parme, 1957, p. 125-130.

(3) R. JACQUES et M. JACQUES, *Progress in Photobiology*, Copenhague, 1960, p. 403-406.

(*Laboratoire du Phytotron, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Substances fluorescentes présentes dans les cellules oléifères des fruits de* Citrus. Note (*) de M. **Louis Peyron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En prélevant directement l'essence présente dans les poches oléifères du flavédo des fruits de *Citrus* au moyen de capillaires en verre, puis en effectuant une chromatographie sur plaque de silice G, on peut mettre en évidence facilement un nombre important de substances fluorescentes. Cette méthode est très commode dans la recherche des substances phorosensibilisantes présentes dans certaines essences d'agrumes.

Alors que la fluorescence des essences d'agrumes est bien connue, il ne semble pas exister d'étude systématique d'ensemble sur les composés qui provoquent cette fluorescence dans les *Citrus* les plus courants.

Ces composés peuvent être classés en trois groupes dont l'importance est liée à la nature de l'essence :

— aminoacides aromatiques (anthranilates);
— α-pyrones (coumarines et psoralènes);
— γ-pyrones (flavonoïdes et chalcones).

Les anthranilates sont peu répandus mais peuvent atteindre un pourcentage élevé dans certaines essences; les α et γ-pyrones, très fréquentes, ne dépassent jamais quelques pour-cent. Quant aux flavonoïdes fluorescents, ils sont très limités.

Certains auteurs ont lié l'action photosensibilisante de diverses essences d'agrumes à leur fluorescence, mais les travaux récents ont montré que, pratiquement seul un, psoralène, le bergaptène, avait une action importante.

Nous avons cherché à mettre au point une méthode simple, sensible, capable de séparer au maximum les substances fluorescentes entre elles, puis d'identifier parmi ces dernières celles dont l'action photosensibilisante est dangereuse, plutôt que de caractériser toutes les substances après les avoir séparées individuellement. La chromatographie comparative avec des témoins purs nous a fourni des résultats intéressants.

Afin d'éviter tout risque d'interférence, nous avons choisi le prélèvement direct dans les poches oléifères au moyen d'un capillaire. De cette manière, le mélange de l'essence des poches avec les autres substances présentes dans le flavédo, n'est pas à redouter, comme cela est possible dans les opérations industrielles d'extraction des essences où les cellules superficielles sont plus ou moins broyées.

La littérature des composés fluorescents des essences d'agrumes doit être examiné avec prudence; la nature et la dénomination de ces composés ainsi que la variété botanique exacte des *Citrus* n'ayant été déterminées souvent qu'approximativement, tout au moins dans les travaux anciens. Voici ceux qui nous semblent probables :

Partie expérimentale. — Nous avons utilisé les fruits mûrs des agrumes suivants, cueillis à Grasse : Citron (*Citrus limon* L.); Orange douce (*Citrus*

sinensis L.); Bigarade (*Citrus aurantium* L. *amara*); Mandarine-Clémentine (*Citrus reticulata*); Pamplemousse (*Citrus paradisi*).

Les Bergamotes (*Citrus aurantium* L. *bergamia*) provenaient de Reggio.

— Le prélèvement du contenu des poches oléifères, situées dans le flavédo des fruits, est effectué par piqûre au moyen de capillaires de verre ayant un diamètre extérieur de l'ordre de 0,3 mm et intérieur de 0,1 mm environ. Le phénomène de capillarité suffit à vider chaque poche, rendant inutile l'aspiration par une seringue. On prélève environ 20 à 80 μl de liquide (soit très approximativement 1 à 5 μg de composés fluorescents).

— Après de nombreux essais de séparation spécifique de chaque groupe par chromatographies d'adsorption (silice, alumine), d'échange d'ions et de partage, nous avons sélectionné les conditions suivantes qui nous ont fourni une excellente reproductibilité.

— chromotoplaque : silice G Merck (3 g silice, 5 g eau; 20 mn à 110°; 20 mn à l'air à 20°); épaisseur : 0,3 à 0,5 mm; longueur de développement : 150 mm;

	Citron.	Orange.	Bigarade.	Mandarine.	Clémentine.	Bergamote.	Pamplemousse.
Aminoacides :							
Anthranilate de méthyle	?	?		*x* (Inde)			*x*
Méthylanthranilate de méthyle				*x*			
α-Pyrones :							
Coumarines :							
7-OH (ombelliférone)							*x*
7-MeO							*x*
7-géranyl-O (auraptène)		*x*					*x*
5-MeO-7-MeO (citroptène)	*x*					*x*	
5-géranyl-O-7-MeO	*x*						
5-isopentenyloxy-7-MeO	*x*						
7-MeO 8-(époxy-2.3) isopentyl (meranzine)		*x*	*x*				
Chalcones :							
4'-méthoxy	*x*						
Psoralènes :							
5-OH (bergaptol)		*x*				*x*	
5-MeO (bergaptène)					*x*	*x*	
5-géranyl-O (bergamotine)	*x*					*x*	
8-géranyl-O	*x*						
5-isopentenyl-O (isoimperatorine ou auraptine)	*x*	*x*					
5-MeO 8-MeO (isopimpinelline)	*x* ?						
5-MeO 8-dihydroxy-isopentyl (byakangelicine)	*x*						
γ-Pyrones :							
5.7.3'-trihydroxy 4'-méthoxyflavanone (hespérétine)		*x*	*x*				
3.5.6.7.8.3'.4'-heptaméthoxyflavonol		*x*					

— acétate d'éthyle, 25; cyclohexane, 75 (stock de plusieurs litres); température : 20 à 21°.

Dans ces conditions les flavonoïdes ne migrent que peu alors que les anthranilates migrent fortement. Les coumarines et les psoralènes restent intermédiaires.

La chromatographie radiale sur papier nous a permis de confirmer les renseignements obtenus sur chromatoplaques (acétate d'éthyle, 25; cyclohexane ou hexane, 75).

Les chromatoplaques sont examinées en lumière ultraviolette (Philipps, 365 mμ). Les couleurs obtenues, jaune, bleu, violet, ne sont pas spécifiques des trois grands groupes, aminoacides, α et γ-pyrones. Les anthranilates sont violets, le bergaptène est jaune, le citroptène est bleu. Il faut noter le fait curieux déjà signalé, que les couleurs de fluorescence changent lorsqu'on modifie la phase solide et l'éluant, de même qu'en passant sur papier.

Nous avons caractérisé quelques-uns de ces constituants par comparaison avec des témoins purs, en utilisant l'identité de R_f et de couleur de fluorescence. L'emploi de réactifs colorés n'est pas plus intéressant.

Voici les séparations obtenues, en repérant : le bergaptène, le citroptène, l'anthranilate de méthyle, le méthylanthranilate de méthyle, le bergaptol, l'ombelliférone, la méthylombelliférone. Un travail ultérieur précisera certains autres constituants.

Citron : 0,80 (j); 0,40 (j); 0,37 (v); 0,32 (v); 0,30 (j); 0,22 (vb : citroptène); 0,16 (v); 0,14 (br); 0,12 (v); 0,10 (j); 0,08 (b); 0,04 (b); 0,01 (b).

Orange douce : 0,40 (j); 0,31 (v); 0,27 (v); 0,21 (bv); 0,17 (j); 0,15 (v); 0,10 (v); 0,09 (b : ombelliférone); 0,04 (j); 0,02 (b); 0,01 (b).

Bigarade : 0,50 (v); 0,39 (j); 0,34 (r); 0,22 (v); 0,20 (b); 0,18 (j : bergaptène); 0,13 (b); 0,11 (v); 0,10 (b : ombelliférone); 0,06 (v); 0,05 (b); 0,01 (b).

Mandarine : 0,65 (v : méthylanthranilate); 0,54 (jb); 0,45 (v); 0,25 (v); 0,18 (j : bergaptène); 0,12 (j); 0,08 (br); 0,07 (bv); 0,04 (b); 0,03 (br); 0,01 (b).

Clémentine : 0,30 (j); 0,23 (b); 0,17 (br); 0,08 (b); 0,05 (j); 0,04 (b); 0,02 (b).

Bergamote : 0,77 (jb); 0,58 (j); 0,50 (v); 0,44 (bv); 0,42 (j); 0,35 (b); 0,30 (b); 0,22 (bv : citroptène); 0,12 (v); 0,10 (v); 0,08 (be : bergaptol); 0,06 (br); 0,04 (br); 0,01 (b).

Pamplemousse : 0,57 (v); 0,39 (j); 0,35 (bv); 0,31 (v); 0,27 (v); 0,23 (v); 0,22 (j); 0,20 (v); 0,19 (j); 0,17 (v); 0,15 (b); 0,12 (v); 0,10 (b : ombelliférone); 0,07 (v); 0,06 (b : méthylombelliférone); 0,05 (br); 0,03 (be); 0,01 (b).

(j, jaune; be, beige; br, brun; r, rouge; b, bleu; v, violet).

Ayant examiné des fruits à différents états de maturité, nous n'avons pas constaté, qualitativement parlant, de différence sensible dans le nombre

des tâches fluorescentes. Il en est de même avec des fruits provenant de différentes origines méditerranéennes. Nous n'avons pas trouvé de différence dans les prélèvements effectués à l'intérieur des grosses cellules ou dans des cellules plus petites.

Cette méthode qui nous a permis de séparer un nombre beaucoup plus important de composés fluorescents que ceux décrits jusqu'ici, est utilisable pour la recherche des substances photosensibilisantes (bergaptène) présentes dans les *Citrus* ou dans d'autres végétaux. Le prélèvement direct par capillaire pourrait être généralisé dans des études de Physiologie végétale (C. P. L. V.).

(*) Séance du 24 juin 1963.

(*Laboratoires de Recherches et de Contrôle, Établissements A. Chiris, Grasse.*)

AGRONOMIE. — *La mosaïque cotylédonaire. Les anomalies morphologiques et la panachure de la dégénérescence infectieuse dans la descendance d'une variété bordelaise de l'espèce* Vitis vinifera *L., le Verdau colon.* Note (*) de M. **Pierre-Marcel Durquéty**, présentée par M. René Souèges.

On rapporte que dans une descendance de Verdau colon, cépage de cuve rouge du Bordelais, toutes les plantules frappées de mosaïque cotylédonaire, ont présenté dans la suite du développement une panachure transmissible par greffage. L'ensemble des plantules vertes provenant de la même descendance est resté vert.

Nous avons indiqué, dans nos précédentes publications [(1) à (5)], que la mosaïque cotylédonaire est liée à un ensemble de symptômes morphologiques et pigmentaires, doublé d'anomalies du développement. Dans certains cas, la panachure peut même se généraliser sur toutes ou parties des feuilles des plantes, au cours de leur première année de développement, tandis que disparaissent les caractères anormaux les plus fréquents, mosaïque et résorption du limbe. Cette panachure se transmet par la greffe; c'est la panachure de la dégénérescence infectieuse.

Au cours de nos études, ce phénomène, rare en général, s'est trouvé devenir très fréquent, sur des plantules issues de pépins obtenus par autofécondation de pieds-mères de Verdau colon.

Après stratification naturelle et semis, ils donnèrent naissance à une série de plantules, parmi lesquelles on observait des plantules à cotylédons. mosaïqués, et d'autres, à cotylédons uniformément verts.

Au cours du développement de première année, nous observions, sur les feuilles des plantes présentant des cotylédons mosaïqués, une mosaïque de taches et de traînées chlorotiques accompagnées parfois de résorption très importante du limbe. Les plantes sans mosaïque présentaient, au contraire, une coloration verte uniforme et une morphogenèse normales

Pendant l'hiver qui suivit, l'ensemble des plantes conservées en plusieurs pots remplis de sable subissaient les conditions atmosphériques naturelles.

L'année suivante, au printemps, le débourrement s'opérait normalement, à l'air libre. Nous remarquions, sur les premières feuilles, une absence totale de mosaïques et résorptions décrites et figurées dans nos précédentes publications, mais, par contre, une *présence générale*, sur toutes les plantes initialement frappées de mosaïque cotylédonaire, d'une panachure jaune blanchâtre, telle qu'elle est représentée dans la photographie ci-jointe.

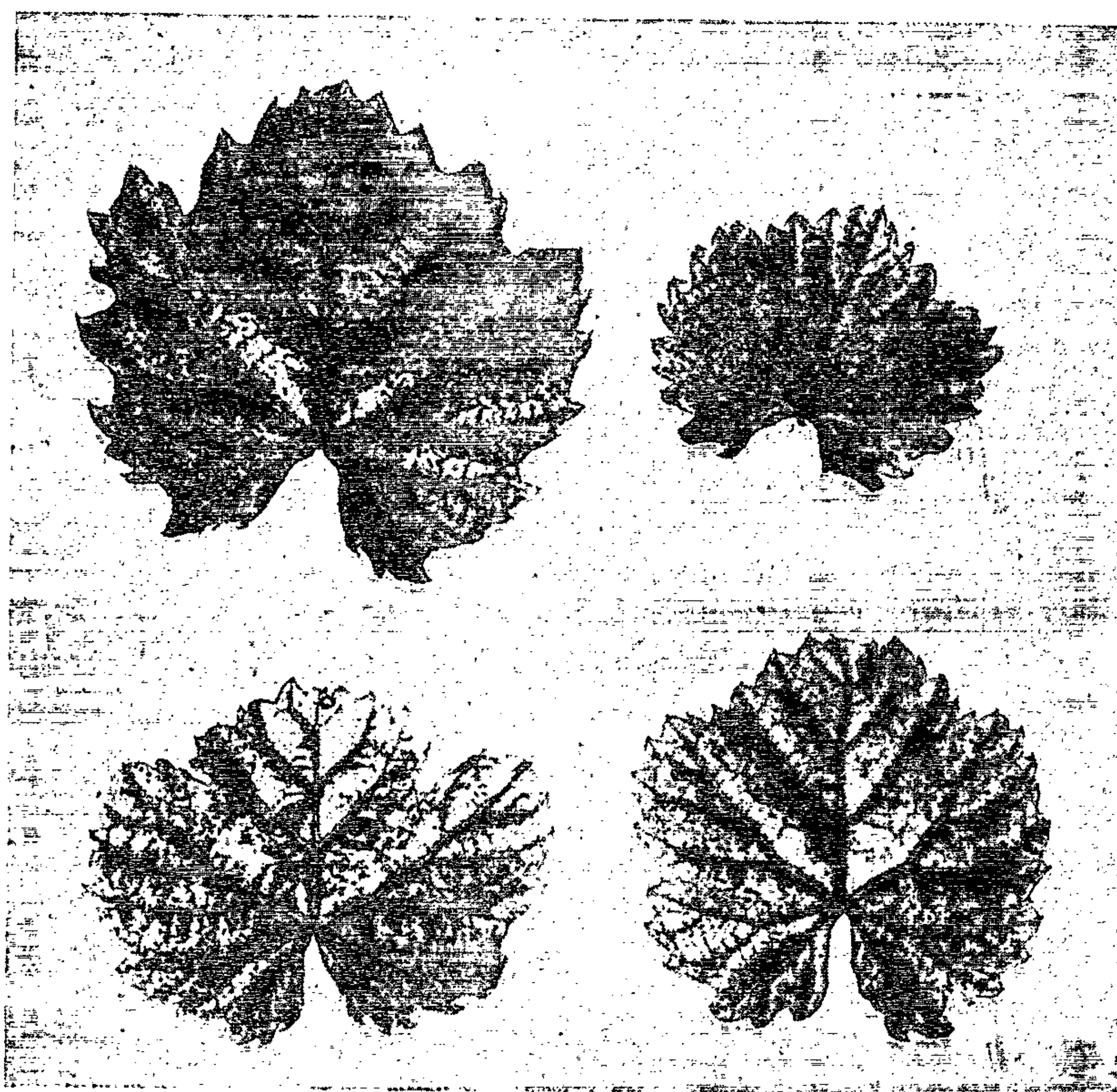
Visible sur les premières pousses de la pousse, cette panachure s'estompait et disparaissait en juillet sur toutes les feuilles ultérieures. Quant aux plantes à cotylédons verts, toutes continuaient à pousser normalement.

D'autre part, des greffages en vert d'extrémités de pousses de plantes (méristème apical accompagné d'une à deux jeunes feuilles) de descendants de gros Manseng confirmèrent la transmissibilité de ce symptôme.

Une extrémité de pousse de descendant de Verdau colon, mosaïqué et panaché, greffé sur une jeune plantule de gros Manseng, détermina l'apparition de cette panachure jaune blanchâtre sur le porte-greffe.

La panachure s'étant transmise dans les deux sens : porte-greffe-greffon et inversement, est donc la panachure de la dégénérescence infectieuse.

Pour être exact, nous devons noter que les plantules vertes ou mosaïquées étaient complantées en lots de trois plantes par pot, chaque lot étant constitué par des plantes ou toutes normales ou toutes anormales.



Panachure sur descendance en autofécondation de Verdau Colon.

Les pots contenant les plantes de chaque type étaient séparés les uns des autres. Le sable ayant servi à la plantation était récolté en un lieu où il n'y eut jamais de Vigne. Aucune atteinte phylloxérique ou nématidique n'était visible sur le jeune système radiculaire et ces plantules se trouvaient à très grande distance de toute Vigne cultivée, panachée ou non. La panachure a pourtant coloré les feuilles de tous les lots mosaïqués indépendants au même moment dans le temps et est restée absente de toutes les plantes vertes.

Il semble donc invraisemblable qu'une cause extérieure ait pu simultanément et uniquement infecter les plantes anormales, cette cause extérieure délaissant systématiquement les plantes voisines normalement vertes.

A la lueur de ces observations, il semble qu'on puisse conclure que la panachure et la mosaïque, avec ses anomalies, ne sont que deux aspects d'un même trouble de la plante, que ces deux aspects s'excluent généralement l'un l'autre, d'un point de vue symptomatologique, mais parfois découlent l'un de l'autre, et dont l'aspect primitif, au cours de l'ontogenèse d'une plante de Vigne n'est autre que la mosaïque cotylédonaire que nous avons décrite pour la première fois en 1949.

(*) Séance du 24 juin 1963.
(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 593.
(2) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 826.
(3) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 229.
(4) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2588.
(5) *Progrès Agricole et Viticole*, 143, n° 18, p. 257.

(Centre de Recherches agronomiques du Sud-Ouest
Pont-de-la-Maye, Gironde.)

AGRONOMIE. — *Étude du mécanisme de la dessiccation des sols par évaporation.* Note (*) de MM. **Neville Collis-George** (1), **Stéphane Hénin** et **James Anthony Kelly** (1), présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans le but de préciser le mécanisme de la dessiccation des sols par évaporation nous avons effectué les expériences suivantes :

Un sol artificiel constitué par l'horizon B d'un sol de limon (29 % d'argile) a été chauffé à 500° de manière à supprimer son gonflement, assurer sa stabilité au cours d'une humectation rapide, permettant ainsi le maintien d'une macro- et micro-structure bien développées. La fraction de ce matériel, de diamètre compris entre 0,5 et 2 mm, obtenue par tamisage, a été introduite de manière à réaliser une densité constante (0,95 g/ml) dans des tubes de verre de 32 mm de diamètre, 27 cm de long hermétiquement fermés à la base. Ces colonnes de sol furent humectées uniformément avec une solution à 1 % de $CaCl_2$. La quantité d'eau évaporable est donc limitée. Ces tubes ont été placés 4 jours dans un bain d'eau à une température constante de 40°C, l'orifice supérieur étant bouché. Après cet intervalle de temps, les récipients furent ouverts et abandonnés à l'évaporation. Celle-ci fut mesurée par pesée des tubes à intervalle de temps variable. A mesure que le phénomène progressait, ceux-ci étaient successivement retirés de l'expérience, vidés par tranche de 1 cm et sur chacune d'elles la teneur en eau (séchage à 105°) et en chlore (titration potentiométrique à l'aide de l'ion Ag) ont été déterminées. La figure 1 représente une série de profils hydriques obtenus de cette façon. Le profil au temps 0 montre que la quantité d'eau ajoutée était supérieure à la capacité au champ, le liquide étant partiellement accumulé à la base des récipients. La courbe au temps 1 montre que c'est essentiellement cet excès d'eau qui a été perdu par évaporation. Puis les profils successifs font apparaître une translation de la partie verticale des courbes impliquant une perte d'eau importante sans gradient d'humidité. La partie supérieure du profil montre une forme sigmoïde plus ou moins prononcée, l'humidité de la surface approchant progressivement celle de la terre en équilibre avec l'atmosphère. La figure 2 présente les courbes reliant la teneur en chlore de l'eau du sol et la profondeur. Pour le profil 1 cette teneur est restée constante, sauf au voisinage de la surface où elle s'accroît très rapidement. La zone d'accumulation du chlore s'étend en profondeur en fonction du temps.

Ce procédé permet de distinguer sans ambiguïté les déplacements de l'eau à l'état de vapeur ou à l'état de liquide. Un gain ou une perte d'eau à un niveau donné sans changement de la concentration en chlore implique un mouvement en phase liquide, dans le cas contraire en phase vapeur. Nous appellerons « base de la zone d'évaporation » le point le plus bas où

le chlore tend à s'accumuler. L'analyse des profils successifs montre que : A. entre le temps 0 et le temps 1, le départ de l'eau de la base du tube s'effectue uniquement sous forme liquide, celui-ci étant évaporé dans les 5 cm supérieurs; B. du temps 1 au temps 3,9 les couches inférieures perdent des quantités d'eau appréciables sans gradient d'humidité, la base du front d'évaporation restant fixe; C. après le temps 3,9 la forme sigmoïde s'accentue et un gradient d'humidité vers la surface se manifeste à toutes les profondeurs alors que la base de la zone d'évaporation descend;

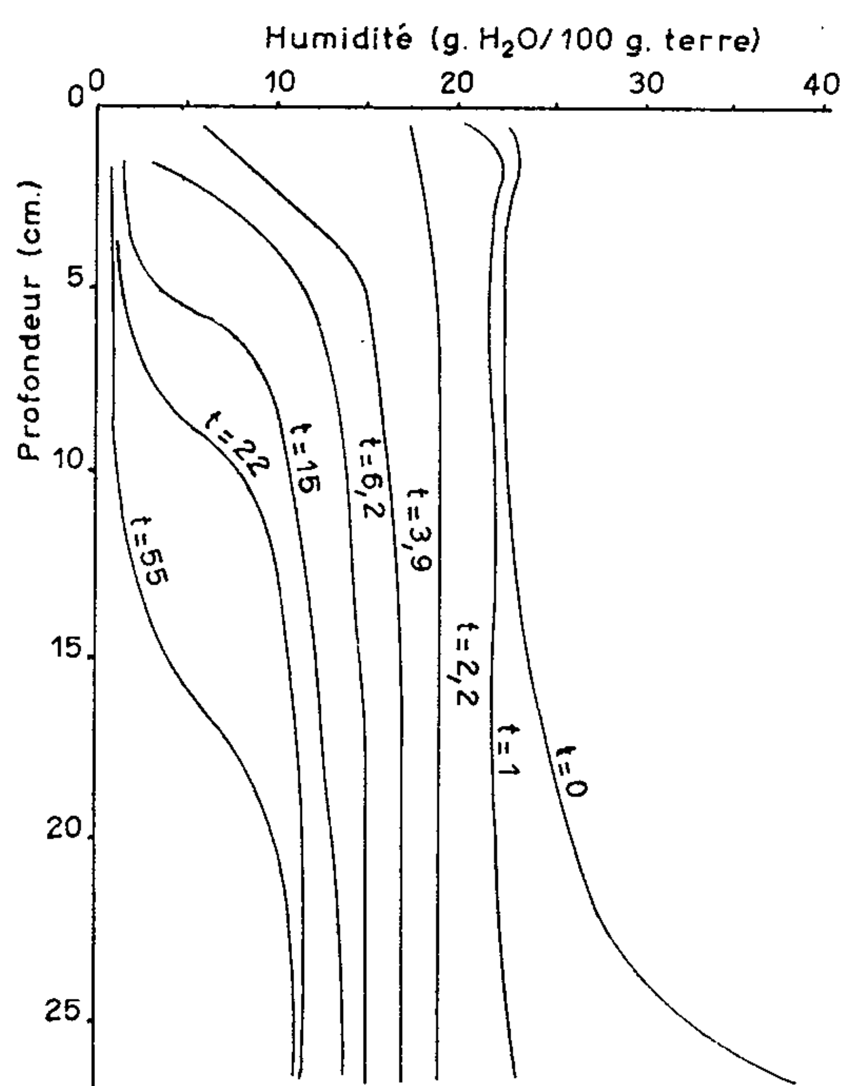


Fig. 1.

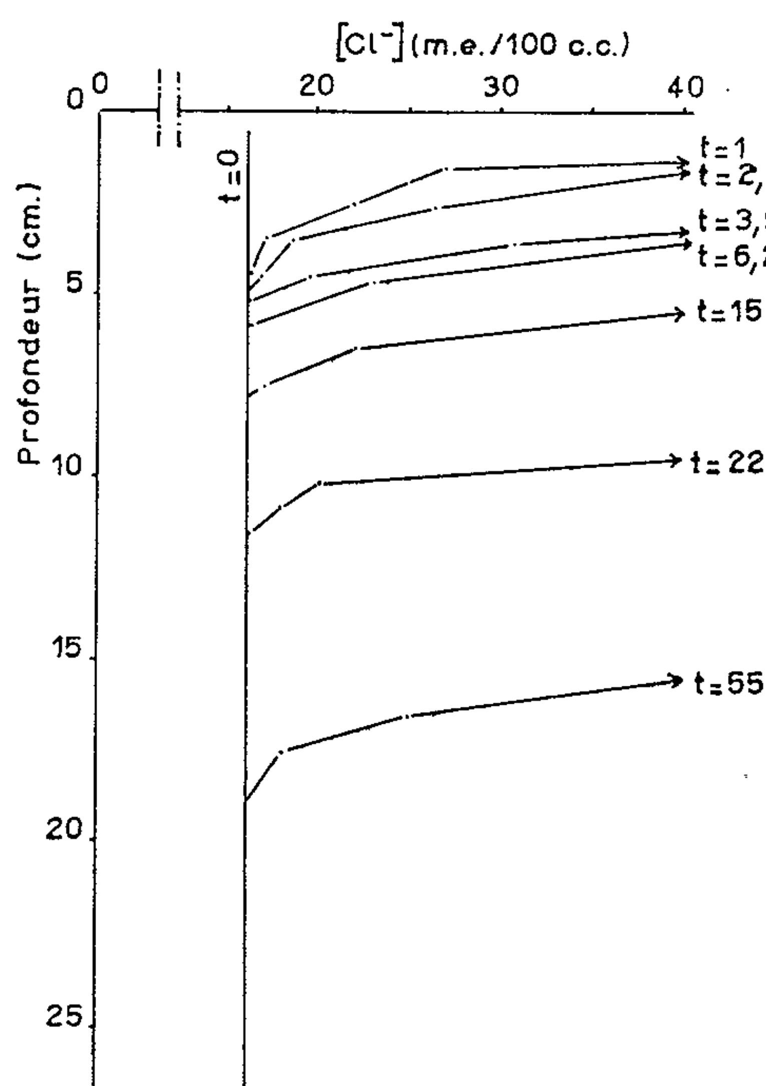


Fig. 2.

Fig. 1. — Profils hydriques à des temps successifs (en jours) à partir du commencement de l'évaporation. Terre chauffée à 500°. Conditions isothermes.

Fig. 2. — Teneur en ion Cl de l'eau du sol en fonction de la profondeur et à des temps successifs. Terre chauffée à 500°. Conditions isothermes.

L'écart réel entre les points expérimentaux et les points correspondants des courbes est dans 95 % des cas inférieur à 0,5 % de l'humidité dans la figure 1, et de 5 % de la teneur en chlore dans la partie verticale de la figure 2.

D. la position de celle-ci coïncide alors avec le segment du profil hydrique où la partie la plus humide se raccorde à la partie sigmoïde avec le rayon de courbure minimal correspondant donc à une variation rapide d'humidité et par conséquent de la conductivité pour l'eau.

Des constatations analogues à celles des points B, C, D furent effectuées sur la même terre non chauffée. Le phénomène signalé en B est toutefois plus prononcé, la perte d'eau s'effectuant contre le gradient d'humidité ainsi que l'avaient observé Hénin et Hallaire (2). Ainsi dans des conditions

isothermes, il est inexact d'imaginer un mouvement d'eau par diffusion au moins pendant une partie du phénomène de dessiccation.

Le même sol naturel a été également étudié dans des conditions où la température de la surface des colonnes était maintenue à 52° par un rayonnement alors que celle de leur base grâce à une réfrigération était fixée à 12°. Deux types de phénomènes sont alors observés : dans la partie supérieure l'allure du processus est analogue au précédent (B, C, D), mais dans la partie inférieure la vapeur d'eau se condense à une vitesse de l'ordre de 3 mm/jour pendant le premier mois de l'essai. On peut montrer en partant des relations thermodynamiques, entre température et distribution de la force de succion, qu'il y a théoriquement un maximum de pression de vapeur à un certain niveau de la colonne qui provoque les transferts de vapeur observés. Les variations de la teneur en chlore montrent que simultanément il y a mouvement de liquide de la partie inférieure de la colonne vers la partie supérieure, et finalement tout le chlorure est chassé de la base de profil. De ce fait pour le même environnement les colonnes de cette série perdent moins d'eau que celles soumises à des conditions isothermes.

En résumé, les processus de l'évaporation de l'eau de ces colonnes de sol peuvent être considérés comme un transfert de liquide de toutes les profondeurs où la conductibilité est suffisante; à une zone d'évaporation qui correspond à une réduction marquée de cette propriété. Puis le mouvement de l'eau, de cette zone à la surface du sol, est dominé par la diffusion de la vapeur. Plus cette zone est profonde, et plus elle commande le phénomène en réduisant son intensité. Si un gradient de température est appliqué, ce même processus se manifeste mais un cycle de distillation vient s'y ajouter. Sa direction et son amplitude sont déterminées par l'interaction de la température et de la distribution de la succion de l'eau. En définitive, une haute température en surface réduit la perte d'eau totale du profil, elle apparaît ainsi comme un facteur de conservation de l'eau.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) Boursiers du Ministère des Affaires étrangères.

(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1720.

(*Laboratoire des Techniques culturales, Versailles, I. N. R. A.* et *Chaire de Science du Sol, Université de Sydney, Australie.*)

ENTOMOLOGIE. — *A propos de la structure du cerveau des Diptères; les corps pédonculés d'*Empis tessellata Fabr. (Empididæ). Note (*) de M. **Paul Trehen**, transmise par M. Raymond-A. Poisson.

Les corps pédonculés d'*Empis tessellata* Fabr., présentent un certain nombre de structures originales, dont l'auteur souligne l'intérêt dans le cadre d'une comparaison avec d'autres Insectes.

Les corps pédonculés sont des structures très facilement reconnaissables dans le cerveau de beaucoup d'Insectes; ils ont été décrits avec précision chez un certain nombre d'entre eux (Hanström, 1928) (3). De ces différents travaux, il semble résulter que ces organes ne paraissent pas toujours avoir la même importance : en général très développés chez certains Insectes sociaux (Hyménoptères) (Panov, 1957) (4), ou considérés comme tels : *Blatta orientalis* (Barbier, 1961) (1), ils sont au contraire très rudimentaires chez les Homoptères (Prigent, 1962) (5).

Il est maintenant admis de leur attribuer un rôle considérable dans les processus d'intégration nerveuse [Vowles, 1961 (7); Hubert, 1955 (2)]; c'est pourquoi nous avons voulu vérifier s'ils se présentaient sous une forme particulière chez les Diptères Empidides, dont le comportement revêt, dans certains cas, un grand intérêt. Une étude comparée de l'anatomie des corps pédonculés et de leurs relations avec le reste du système nerveux central est, semble-t-il, l'une des méthodes qui contribueront à élucider le rôle joué par ces structures chez les Insectes en général. C'est dans ce but que nous présentons les premiers résultats de nos observations sur les corps pédonculés d'*Empis tessellata* Fabr.

Notre travail est basé sur l'étude d'une reconstitution réalisée à partir de coupes en séries, colorées à l'hématoxyline; nous avons pratiqué, en outre, des imprégnations argentiques, afin de préciser certains trajets nerveux plus délicats.

— Postéro-dorsalement au protocérébron, les cellules globuleuses constituent trois groupes principaux, les cellules de chacun d'eux envoient leurs prolongements en un faisceau. Les trois faisceaux sont visibles sur les coupes, à la périphérie d'une masse de substance ponctuée (*fig.* 1, C) étroitement accolée au protocérébron; elle est homologue, par sa position, aux « calices » décrits chez *Periplaneta orientalis* (Barbier, 1961) (1). Deux faisceaux mettent, d'autre part, cette structure en relation, l'un avec le protocérébron, l'autre avec les centres plus inférieurs; il ne nous a pas été possible, jusqu'à maintenant, de localiser les corps cellulaires qui sont à l'origine de ces fibres.

— Les trois faisceaux, déjà cités, se détachent de cette masse et vont, en fusionnant, donner naissance à la tige du corps pédonculé. Au niveau de leur fusion ils s'enrichissent de fibres provenant de cellules du cortex.

La tige, de section très faible, traverse le protocérébron, latéralement au corps central. Elle reçoit quelques fibres d'un tractus optique médian dans sa partie tout à fait antérieure (*fig.* 1, 2, O.).

— Latéralement, et en avant du corps central, la tige se bifurque et émet deux « rameaux » : un interne et un autre antérieur (*fig.* 1, 2, Ra.-Ri.).

— *Le rameau interne* est dirigé vers la ligne médiane où il rencontre son vis-à-vis; à ce niveau, il subit une incurvation ventrale, puis une autre postérieure. Dans ce mouvement, il demeure en contiguïté avec le corps central; il est tout d'abord en position frontale, puis devient ventral par rapport à celui-ci. C'est au niveau du rameau interne que sont localisées les liaisons les plus abondantes avec le corps central, ou avec le

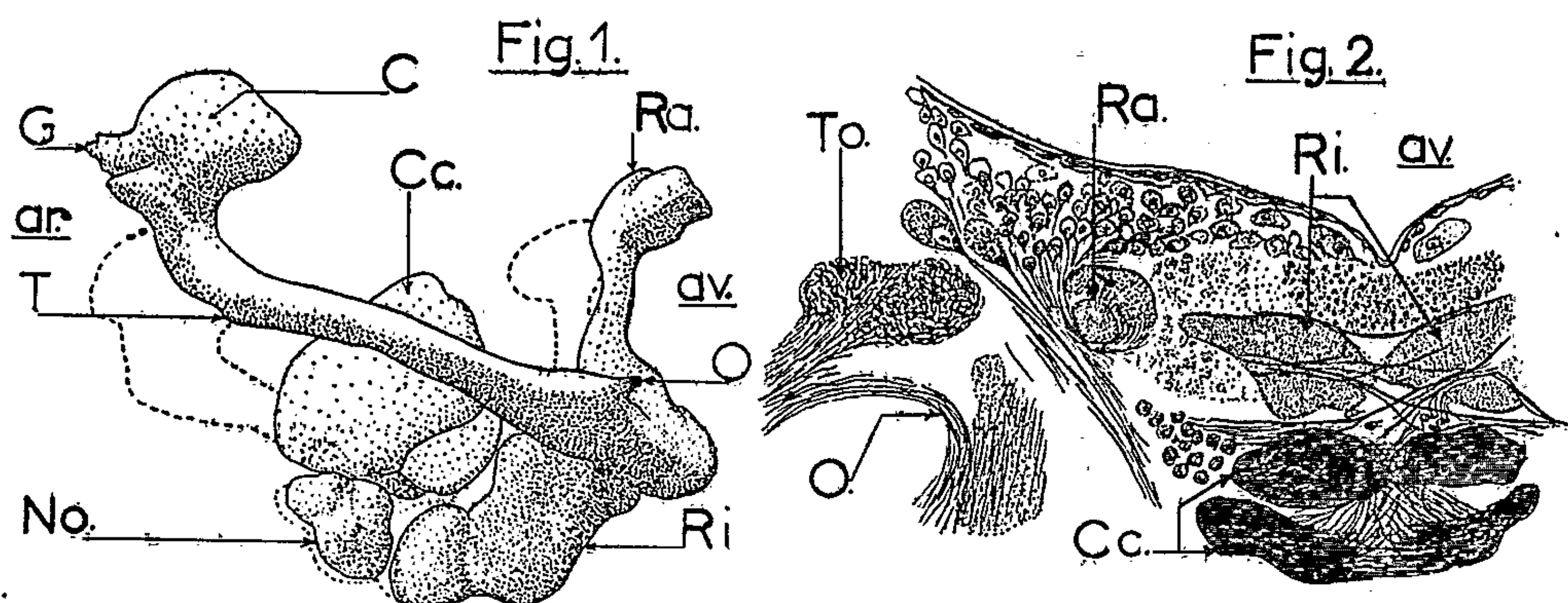


Fig. 1. — Perspective, en vue sagittale, de la reconstitution des corps pédonculés d'*Empis tessellata*.

Fig. 2. — Coupe transversale dans le protocérébron : av., ar., avant-arrière; C, masse homologue des calices; Cc, corps central; G, faisceau issu des cellules globuleuses; No, nodulus; O, faisceau optique médian; Ra, rameau antérieur; Ri, rameau interne; T, tige du corps pédonculé.

rameau interne du corps pédonculé symétrique; très visibles dans les imprégnations, les fibres sont entrecroisées et forment une sorte de chiasma. Ce rameau est en rapport de contiguïté, sur une très grande longueur, avec les fibres afférentes, puis efférentes du tubercule optique antérieur. Il reçoit des fibres issues des cellules du cortex. La structure histologique de ce rameau est hétérogène, sa partie centrale est constituée de fibres provenant, en grande partie, de la tige; la périphérie est au contraire faite essentiellement de substance ponctuée dans laquelle on distingue des ramifications de neurones. La partie la plus distale de ce rameau est séparée d'une masse de substance ponctuée, d'aspect différent, vers laquelle convergent certaines fibres du rameau interne, mais aussi du protocérébron; elle correspond au « nodulus » de *Calliphora* (Satija, 1958) (6) (*fig.* 1, No.).

Le rameau antérieur est dirigé dorsalement. Dans sa partie médiane, il est formé de fibres qui semblent provenir partiellement de la tige

et du rameau interne; ces provenances sont visibles seulement à la base (*fig.* 2, Ra.). Il s'élargit dans sa partie distale, en une petite masse bilobée, qui reçoit quelques fibres du protocérébron.

Il apparaît, à la suite de cette description, que les corps pédonculés d'*Empis tessellata* Fabr. offrent un certain nombre de caractères originaux, lesquels se situent parfois en position intermédiaire entre certains cas extrêmes. Leur développement en volume, n'atteint pas celui des corps pédonculés des Dictyoptères ou des Isoptères, mais il est bien supérieur au volume des corps pédonculés diffus des Homoptères. Les deux calices à structure complexe de *Blatta* correspondent, ici, à une masse unique de substance ponctuée, alors qu'ils ne sont pratiquement pas représentés chez les Homoptères. Le rameau interne, par contre, mérite à lui seul une étude approfondie; la richesse des échanges qu'il laisse entrevoir avec le corps central, le *nodulus*, et aussi avec le protocérébron, nous le fait considérer comme l'élément essentiel des corps pédonculés des Diptères. Le *nodulus* est aussi un organe en relation avec ce rameau; il semble avoir un développement particulier dans cet ordre.

Les observations que nous venons d'exposer, nous permettent d'envisager un axe de recherches basées sur la comparaison de ces structures chez un certain nombre de familles de Diptères, ayant une biologie essentiellement différente; nous espérons ainsi pouvoir contribuer, dans une certaine mesure, à enrichir nos connaissances sur le rôle de ces organes dans cet ordre d'Insectes.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) R. BARBIER, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 86, n° 6, 1961.
(2) F. HUBERT, *Z. Tierpsych.*, 12, 1955, p. 12-48.
(3) B. HANSTRÖM, *Vergleichende Anatomie des Nervensystem der wirbellosen Tiere unter Berücksichtigung seiner Funktion*, J. Springer, Berlin, 1928.
(4) A. A. PANOV, *Ent. Oboz.*, 36, n° 2, 1957, p. 269-284.
(5) J. P. PRIGENT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1146.
(6) R. C. SATIJA, *Res. Bull. Panjab Univ. Hoshiapur (Zool.)*, n° 142, 1958, p. 81-96.
(7) O. M. VOWLES, *Inter. Rev. Neurob.*, U. S. A., 3, 1961, p. 348-373.

(*Laboratoire de Zoologie générale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

PARASITOLOGIE. — Thelohania apodemi *n. sp., première microsporidie du genre* Thelohania *observée chez un Mammifère.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Doby, Alain Jeannes** et **Bernard Rault**, présentée par M. René Fabre.

Les microsporidies sont particulièrement fréquentes chez les arthropodes. Plusieurs espèces ont été décrites chez les Vertébrés à sang froid. Chez les Mammifères, plusieurs organismes, décrits sous le nom d'*Encephalitozoon*, ont été reconnus comme microsporidies, par Levaditi et coll. notamment (1924) [(1), (2)]. A notre connaissance du moins, aucune microsporidie pouvant être rattachée au genre *Thelohania* n'a été décrite chez un Vertébré à sang chaud.

Examinant systématiquement, sur coupes histologiques, les tissus de plusieurs centaines de petits mammifères d'origines géographiques diverses, rongeurs et insectivores surtout, nous avons eu la chance d'observer, chez plusieurs *Apodemus sylvaticus* (Mulots) en provenance de Bourg-Barré, à 20 km environ au Sud de Rennes (Bretagne), une microsporidie (4) que nous pensons être nouvelle et rattachons, pour ses caractères morphologiques, au genre *Thelohania* Henneguy, 1892 (3).

Les parasites décrits ici ont été observés dans l'encéphale des animaux examinés. Mais leur présence dans d'autres viscères n'est pas à exclure, car seuls l'encéphale et des fragments de muscles avaient été fixés et inclus à la paraffine, pour la recherche de sarcosporidies et d'éventuels toxoplasmes.

Après fixation au mélange de Bouin acétique, coupe et coloration à l'hémalunéosine, à l'hématoxyline ferrique et au mélange de Giemsa, dans les coupes d'encéphale, les éléments parasitaires se présentent en deux types de formations, souvent associées sur la même coupe :

— en colonies bien délimitées, constituées d'un nombre variable de logettes renfermant chacune huit spores, sans aucune réaction du tissu environnant;

— en amas irréguliers de spores libres, ou incluses dans le cytoplasme de cellules, au sein de petits granulomes réactionnels.

Le premier type de formation se présente sous forme d'ensembles sphériques ou ovoïdes, constitués d'un nombre très variable de logettes renfermant chacune huit spores, lorsque l'élément est à maturité. Le nombre de logettes pouvant figurer dans une seule colonie, si on le calcule dans l'espace en fonction de celui sur une coupe d'épaisseur connue, varie d'une dizaine à près de 1000. Les colonies ont un diamètre allant de 30 μ à plus de 100 μ. Les logettes, qui mesurent en moyenne une dizaine de microns, sont déformées par la pression qu'elles exercent mutuellement les unes sur les autres et ont une forme polyédrique. Leur paroi est nettement définie, fine, mesurant environ 0,5 μ d'épaisseur, bien réfringente,

mais se colorant mal par les techniques de coloration classique. Les huit spores renfermées dans ces logettes à maturité sont ovoïdes. Elles mesurent en moyenne de 4 à 5 μ de long sur 2 à 2,5 μ de diamètre. Beaucoup sont plus épaisses à un bout, quelques-unes présentent un léger étranglement médian. Fixées et colorées dans les conditions précitées, elles présentent souvent deux espaces clairs, vacuolaires, séparés par une écharpe circulaire de cytoplasme prenant fortement le colorant et dans laquelle on peut voir souvent un, peut-être parfois deux noyaux. Ceux-ci peuvent égale-

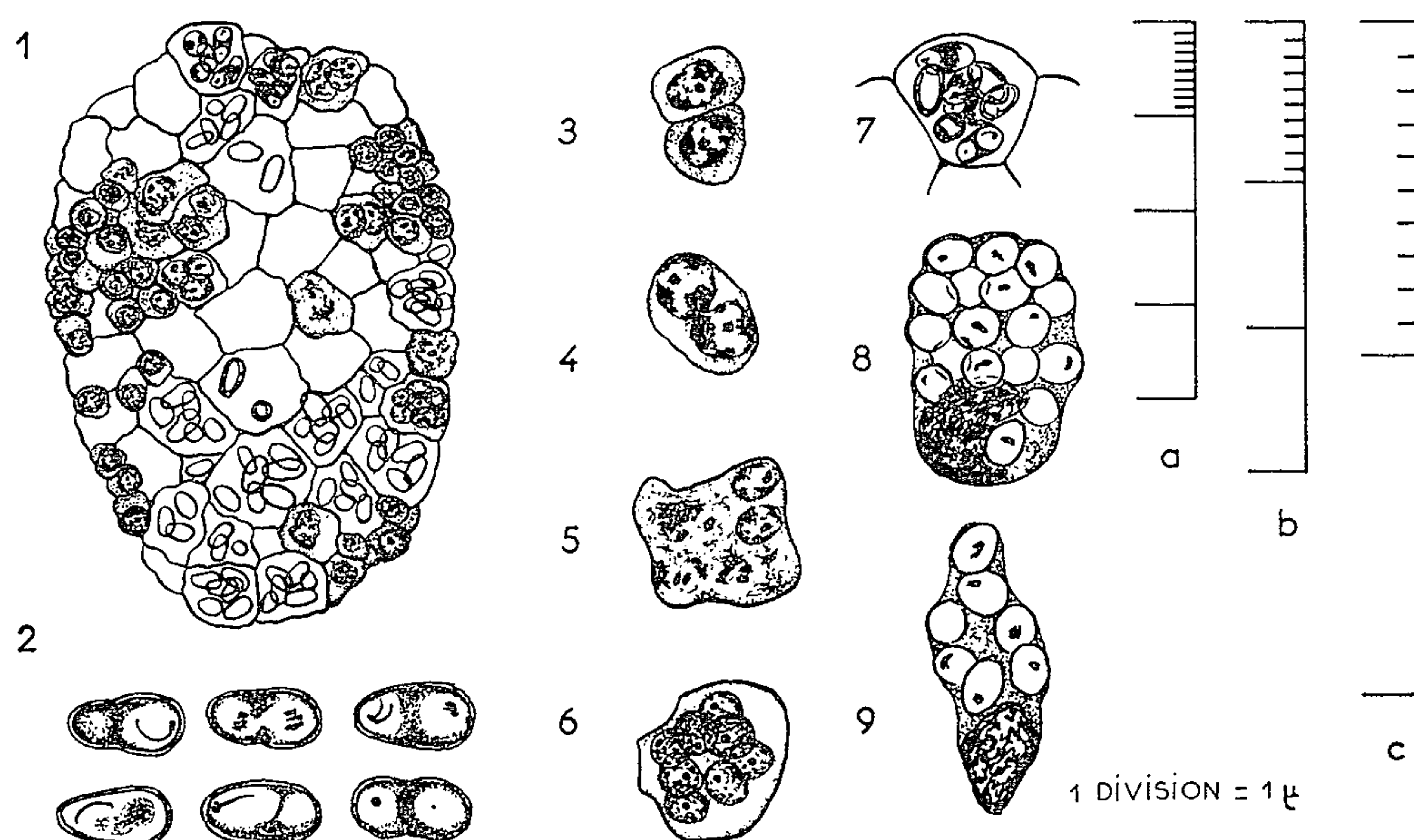


Fig. 1. — Colonie présentant encore des stades jeunes (les spores ne sont représentées que dans quelques-unes des logettes à maturité).
Fig. 2. — Différents aspects des spores à maturité (fixation au Bouin, coupes colorées à l'hématoxyline ferrique).
Fig. 3. — Deux sporontes jeunes.
Fig. 4. — Un sporonte avec noyau divisé.
Fig. 5. — Jeune pansporoblaste avec noyaux en cours de division.
Fig. 6. — Pansporoblaste avec huit noyaux de sporoblastes.
Fig. 7. — Logette avec huit spores.
Fig. 8 et 9. — Cellules phagocytaires de granulomes avec éléments parasitaires dans le cytoplasme.

Échelles { L'échelle micrométrique *a* est valable pour la figure 1.
L'échelle micrométrique *b* est valable pour les figures 3 à 9.
L'échelle micrométrique *c* est valable pour la figure 2.

ment figurer dans le cytoplasme tapissant intérieurement la membrane aux deux extrémités. Dans certaines spores, un organite, mal défini sur nos coupes, occupe le centre d'une des deux vacuoles, le plus souvent de celle occupant le gros bout. Cet organite est constitué par une granulation sidérophile d'où part l'amorce d'un filament également sidérophile. Les spores présentent une membrane rigide, épaisse, bien réfringente et prenant mal les colorants.

Dans la zone périphérique de certaines colonies, on peut observer des éléments parasitaires que nous interprétons comme des cellules à l'origine de la formation des logettes (cellules initiales du pansporoblaste), arrondis, à membrane fine, de 3-4 μ de diamètre pour les plus petits, avec un volumineux noyau unique de 2,5-3 μ. Ces cellules grossissent. La chromatine de leur noyau se fragmente en huit masses finement granuleuses, chacun des noyaux ainsi formé a un diamètre de 2,5-3 μ et présente un karyosome central à position le plus souvent excentrique. L'ensemble constitue alors le pansporoblaste. Ultérieurement, chacun des noyaux va s'entourer d'une fraction du cytoplasme, formant les huit sporoblastes, puis les huit spores à maturité, spores dont la morphologie a été décrite plus haut. Cette différenciation, depuis la cellule initiale jusqu'à la logette à huit spores mûres, semble se faire de l'extérieur vers l'intérieur des colonies. Dans certaines de celles-ci, dans la zone médiane, une structure sans logettes définies peut s'observer, au sein de laquelle on trouve des enveloppes de spores vides. Si certaines colonies présentent de nombreux stades différents de l'évolution du parasite, beaucoup d'autres sont constituées uniquement de logettes avec spores toutes à maturité.

Le second type de formation parasitaire est constitué par un petit granulome, où, dans un tissu infiltré de lymphocytes, s'observent, à l'état libre, des spores microsporidiennes apparemment identiques à celles observées dans les logettes des grandes colonies. Il serait logique de penser que la réaction tissulaire ne s'effectue qu'à l'occasion de la rupture des grandes colonies. Une constatation cependant semble en contradiction avec cette hypothèse : les granulomes ne renferment, en effet, que des spores en petit nombre, alors que les colonies peuvent en comporter plusieurs milliers. Certains éléments parasitaires ont été également rencontrés, dans des granulomes, mais inclus dans le cytoplasme de certaines cellules qui prennent alors un aspect morulé. Ces éléments cependant diffèrent assez nettement des autres précédemment décrits. De même longueur moyenne que les spores, mais beaucoup plus arrondis (diamètre de 3,5 à 4 μ), apparemment sans membrane épaisse, ils ne présentent au sein de leur cytoplasme, qui ne prend pratiquement pas les colorants, qu'une petite masse sidérophile ronde ou allongée. Il ne nous est pas possible de préciser si ces éléments constituent un stade différent de l'évolution du parasite ou tout simplement des spores provenant de l'éclatement des colonies et en cours de destruction dans le cytoplasme des cellules phagocytaires.

La découverte de ces éléments ayant été faite sur du matériel fixé et inclus depuis plusieurs mois déjà, une étude à frais n'a pu être effectuée, d'autant plus qu'il ne nous a pas été permis jusqu'ici de retrouver des animaux parasités par le même germe dans le même biotope. Pourtant, il ne semble pas qu'il s'agisse ici d'un parasite égaré très exceptionel-

lement et accidentellement rencontré puisque, comme il a été dit plus haut, plusieurs animaux ont été trouvés parasités.

Parmi les microsporidies, seul le genre *Thelohania* présente un pansporoblaste donnant naissance à huit spores. C'est pourquoi, sans préjuger cependant de la spécificité du germe, nous dénommons notre parasite *Thelohania apodemi*.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) C. LEVADITI, S. NICOLAU et R. SCHOEN, *Ann. Inst. Pasteur*, 38, 1924, p. 652.

(2) C. LEVADITI, S. NICOLAU et R. SCHOEN, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 985.

(3) J. WEISER, *Die Mikrosporidien als Parasiten der Insekten* (*Monogr. zur Ang. Entom.*, no 17, 1961, P. Parey, Hambourg).

(4) Nos collègues O. Jirovec et J. Weiser, de Prague, ont examiné nos préparations et confirmé l'appartenance de notre parasite aux microsporidies.

(*Laboratoire de Parasitologie et Zoologie appliquée de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Rennes.*)

CYTOLOGIE. — *Double spermatogenèse d'un type nouveau chez* Trivia arctica (*Montagu*) (*Mollusque Gastéropode Prosobranche*). Note (*) de Mme **Liliane Renault** et M. **André Franc**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

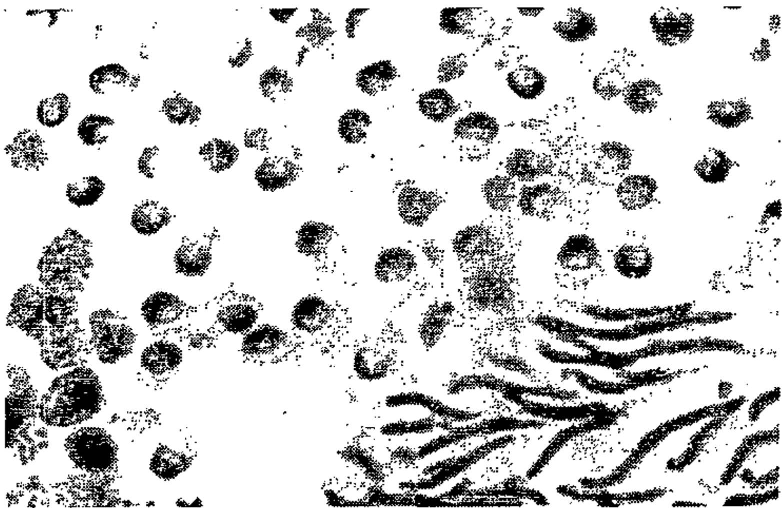
Dans les tubules testiculaires de *Trivia arctica* les spermatides évoluent, soit en spermatozoïdes typiques peu nombreux, selon un mode symétrique, soit en spermatozoïdes non typiques plus nombreux caractérisés à leur origine par l'enroulement dans un plan du noyau et du flagelle. Cette gonade est le siège d'anomalies conduisant à des stades de condensation de la chromatine et aussi à de rares spermatozoïdes géants.

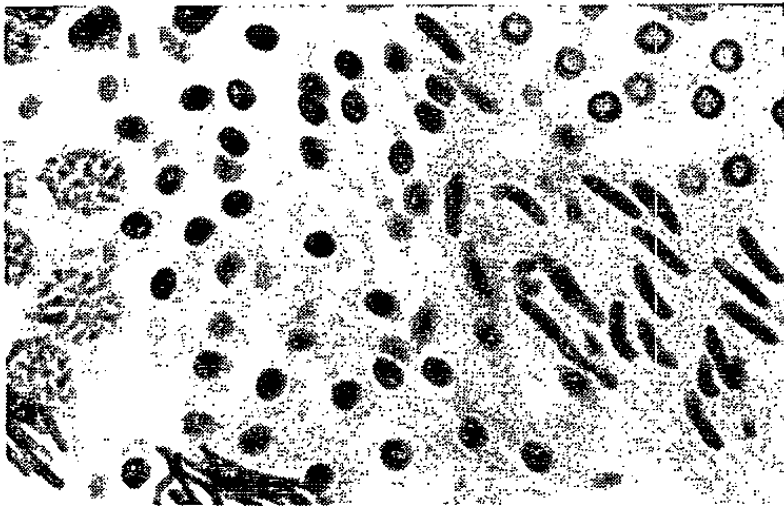
L'étude de la gonade mâle et de la spermatogenèse de *Trivia arctica* faite sur des animaux fournis par le Laboratoire Lacaze-Duthiers, de Roscoff, au moyen de coupes et de frottis, révèle d'importantes particularités. Étroitement imbriquée dans la glande digestive, la gonade mâle consiste en un petit nombre de tubules testiculaires qui deviennent très volumineux lors de la période d'activité sexuelle. Des coupes transversales de ces tubules montrent la juxtaposition et le chevauchement d'îlots d'éléments germinaux où les phénomènes de spermatogenèse et de spermiogenèse se déroulent sans qu'aucun synchronisme ne se constate entre les îlots. Bien que toutes les spermatides soient semblables lors de leur production et caractérisées par un noyau de 3 μ de diamètre, homogène et uniformément colorable (Feulgen, vert de méthyle-pyronine), elles sont à l'origine de deux lignées qui évoluent différemment : la lignée typique et la lignée « non typique ».

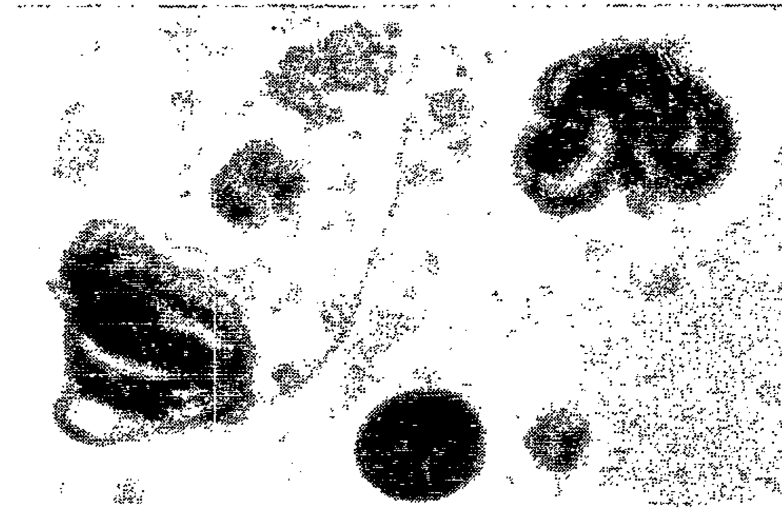
Lignée typique. — Certaines spermatides groupées en îlots peu nombreux se transforment en spermatozoïdes typiques par ovalisation (*fig.* 5 et 6), puis allongement du noyau, formation de quatre ou cinq sphères mito-

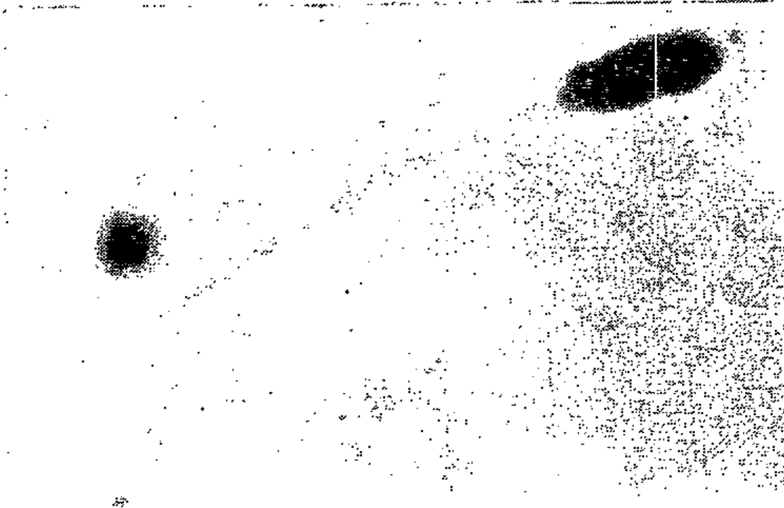
Explication des figures.

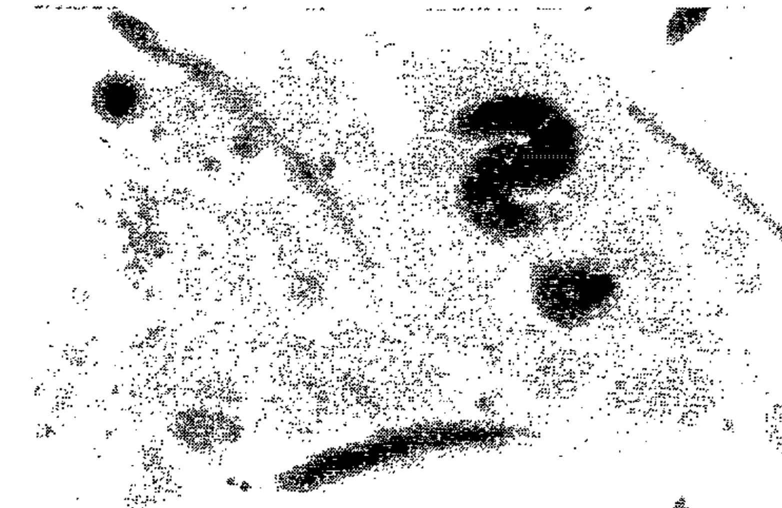
Fig. 1. — Coupe spermatides et jeunes spermatozoïdes non typiques (G × 600).
Fig. 2. — Frottis début de spermiogenèse non typique (G × 3 000).
Fig. 3. — Frottis stade en S de spermiogenèse non typique (G × 3 000).
Fig. 4. — Frottis stade en point d'interrogation de spermiogenèse non typique (G × 3 000).
Fig. 5. — Coupe spermatides et jeunes spermatozoïdes typiques (G × 600).
Fig. 6. — Frottis jeune spermatozoïde typique (G × 3 000).
Fig. 7. — Frottis : *a*, spermatozoïde typique à noyau torsadé (G × 3 000); *b*, spermatozoïde non typique (G × 3 000).
Fig. 8. — Spermatozoïde géant (G × 400).

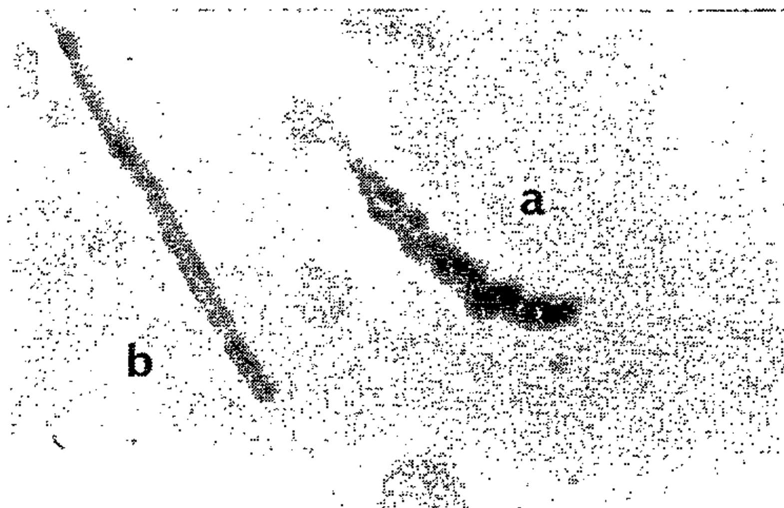

1


5


2

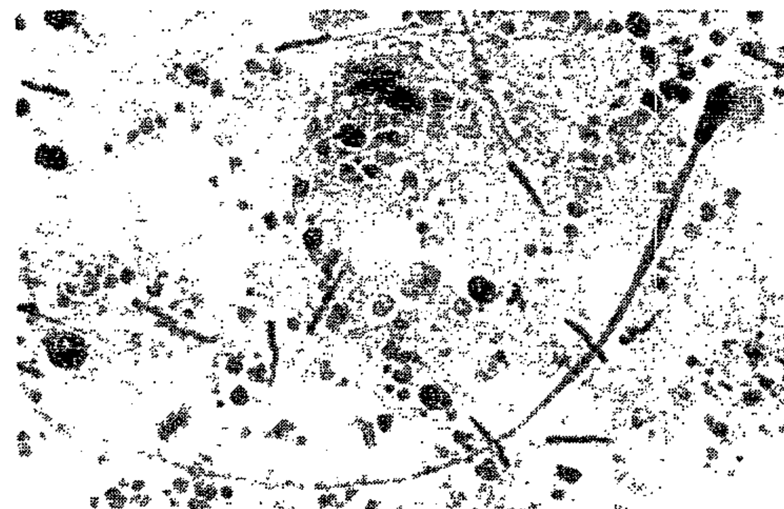

6


3



7


4


8

chondriales et individualisation du flagelle selon le type habituel. Puis le noyau devenu piriforme allongé tend à devenir cylindrique et prend, tout en restant chromatique, un aspect torsadé ou granuleux (*fig.* 7 *a*). La tête achevée mesure sans l'acrosome 12,5 μ de long et 1 μ de diamètre. Le flagelle a 300 μ de long environ.

Lignée non typique. — Dans des îlots adjacents de spermatides, la chromatine prend sur coupe l'aspect d'une couronne qui s'amincit, puis s'ouvre au niveau du centriole (*fig.* 1). Quatre ou cinq sphères mitochondriales s'individualisent et, au sein du cytoplasme, apparaît le flagelle qui, prolongeant le noyau, est enroulé dans le même plan que lui (*fig.* 2). Le jeune spermatozoïde diffère alors beaucoup du stade correspondant de la lignée typique; son noyau se redresse lentement après avoir pris la forme d'un S (*fig.* 3) ou d'un point d'interrogation (*fig.* 4), tandis que sa partie postérieure, en forme de huit de chiffre, s'étire avant que le flagelle se libère de son enveloppe cytoplasmique. Achevé, le spermatozoïde de cette lignée a une tête cylindrique de 15,5 μ de long et de 0,5 μ de diamètre (*fig.* 5 *b*). Cette lignée « non typique » diffère donc fondamentalement de la lignée typique par une asymétrie de disposition qui se manifeste au début de la spermiogenèse. En outre, on compte environ 75 % de spermatozoïdes de ce type. La lignée non typique se révèle donc la plus abondante.

Anomalies. — Dans certains îlots d'éléments germinaux se trouvent, au milieu de spermatocytes d'aspect normal, des cellules de même type à chromosomes volumineux, confluents et comme bloqués en métaphase. Dans d'autres, la chromatine du noyau de cellules plus ou moins nombreuses forme une calotte homogène très colorable ou des blocs appliqués contre la membrane nucléaire. Il s'agit vraisemblablement d'éléments destinés à dégénérer. Enfin les frottis révèlent l'existence de spermatozoïdes géants assez rares (*fig.* 8).

Discussion. — Retzius (1906) ([1]) a figuré le spermatozoïde de *T. arctica* sans reconnaître toutefois l'existence d'une « double spermatogenèse ». Mais ce phénomène a été conçu, jusqu'en ces dernières années, de façon trop stricte comme l'évolution de deux lignées spermatogénétiques distinctes dès le stade de spermatogonie. Or récemment Keyl (1954) ([2]) a montré que chez *Bithynia tentaculata* plusieurs anomalies surviennent aux divers stades de la spermatogenèse et que si certaines de ces anomalies entraînent un arrêt du développement, d'autres peuvent être à l'origine de spermatozoïdes « atypiques » à un stade postérieur à celui de spermatogonie. La genèse des spermatozoïdes non typiques de *T. arctica* diffère très nettement de celle des spermatozoïdes décrits comme atypiques chez de nombreux Prosobranches. La persistance de leur noyau qui reste colorable jusqu'à la maturité, permet de penser qu'ils peuvent être fonctionnels. Ce cas confirme

l'interprétation de Keyl et en étend la portée du fait que nous avons, chez *Trivia*, un mode nouveau de formation des spermatozoïdes non typiques.

(*) Séance du 24 juin 1963.
(1) G. Retzius, *Biol. Unters.*, N. F., 18, nº 1, 1906.
(2) H. Keyl, *Chromosoma*, 7, 1954.

(Laboratoire de Biologie animale, P. C. B., Faculté des Sciences, Paris.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Rôle du mésenchyme dans l'histogenèse hépatique chez l'embryon de Poulet.* Note de Mme **Nicole Le Douarin**, présentée par M. Étienne Wolff.

Le rôle de la composante mésodermique de l'ébauche du foie a été étudié expérimentalement chez l'embryon de Poulet. Des bourgeons hépatiques endodermiques prélevés au stade de 20 à 22 somites accomplissent une histogenèse hépatique normale lorsqu'ils sont greffés dans le mésenchyme propre du foie. D'autres mésenchymes splanchniques peuvent permettre le développement des bourgeons, mais à un moindre degré. Le mésenchyme céphalique et celui du membre ne possèdent pas cette propriété. Les expériences d'association en culture *in vitro* confirment le rôle particulier du mésenchyme propre du foie vis-à-vis des bourgeons épithéliaux.

Dans des expériences précédemment décrites [1] j'ai localisé les ébauches du foie chez l'embryon de Poulet aux stades de 10 à 15 somites. Elles s'étendent sous forme de deux aires latérales de part et d'autre de l'axe somitique jusqu'au 15e somite environ. L'interposition d'un obstacle constitué d'un fragment de membrane coquillière [2] au niveau du 4e somite par exemple, empêche le foie de se développer dans la partie de son aire présomptive située en arrière de l'obstacle. En effet, dans cette zone isolée de la partie antérieure de l'ébauche, seul le mésenchyme hépatique se constitue, les travées épithéliales qui le colonisent normalement étant arrêtées par la barrière constituée par l'obstacle.

Ayant ainsi isolé le mésenchyme propre du foie, j'ai cherché à savoir quel est son rôle dans l'histogénèse hépatique. Cette étude a été réalisée *in vivo* à l'aide de greffes et *in vitro* par des associations de bourgeons hépatiques jeunes à différentes sortes de mésenchymes.

A. Étude *in vivo*. — 1° *Greffe de l'ébauche endodermique du foie dans le mésenchyme hépatique.* — L'ébauche épithéliale du foie apparaît chez les embryons de 20 à 22 somites sous forme d'une évagination endodermique de la lèvre antérieure de l'ombilic intestinal à l'angle de réflexion de l'endoderme. Elle est prélevée à ce stade et séparée du mésenchyme du septum transversum par action de la trypsine. Le jeune bourgeon épithélial ainsi obtenu est greffé dans l'aire pellucide d'un embryon de 10 somites en arrière d'un obstacle placé au niveau du 4e somite. Le greffon se développe dans la région du mésenchyme hépatique. Le résultat de l'expérience est observé à 6 jours d'incubation. Des coupes transversales montrent que l'endoderme greffé prolifère très activement dans le mésenchyme hépatique et constitue un lobe de foie volumineux.

Le mésenchyme hépatique, même isolé de la partie antérieure de l'ébauche du foie, permet donc l'évolution normale des cordons épithéliaux. Des greffes hétérotopiques de ces bourgeons ont été réalisées pour éprouver la spécificité du mésenchyme.

2° *Greffe de l'ébauche endodermique du foie dans le mésenchyme de la tête et du membre.* — Des bourgeons endodermiques prélevés chez des embryons de 21 somites et isolés comme précédemment ont été greffés dans des bourgeons de membre d'embryons de 3 jours d'incubation ou dans le mésenchyme céphalique d'embryons de 10 à 13 somites. L'étude histologique pratiquée au 7e jour de l'incubation montre que dans ces conditions ils n'ont pas formé de tissu hépatique. L'endoderme forme simplement une petite vésicule épithéliale.

Les mésenchymes de la tête et du membre ne permettent donc pas l'évolution normale de l'endoderme hépatique.

3° *Greffe de l'ébauche endodermique du foie dans différents mésenchymes splanchniques.* — L'ébauche épithéliale du foie a été greffée à des niveaux déterminés de l'embryon suivant les données fournies par la carte des ébauches de l'appareil digestif ([3]). Les résultats ont été étudiés au 7e jour de l'incubation.

— Si le greffon a été placé dans l'aire pellucide au niveau des somites 17 à 19, c'est-à-dire juste en arrière du territoire présomptif du foie, le greffon atteint la partie antérieure de l'anse grêle et il se constitue un petit lobule de foie indépendant du foie de l'hôte, et réuni à l'intestin par un conduit épithélial.

— Le greffon qui se développe dans la partie médiane ou postérieure de l'anse grêle fournit quelques cordons hépatiques qui ne constituent jamais un lobe glandulaire individualisé mais prolifèrent dans la paroi conjonctive de l'intestin.

— Dans la paroi du rectum, quelques rares cordons épithéliaux se constituent aux dépens du greffon, sans que leurs cellules acquièrent de différenciation hépatique nette.

— Au contraire, dans le mésenchyme cloacal, les cordons hépatiques obtenus sont assez abondants.

Les mésenchymes splanchniques soumis à l'épreuve permettent donc, mais dans une bien moindre mesure que le mésenchyme hépatique, le développement des bourgeons épithéliaux du foie. Cette capacité existe à des degrés différents selon les régions considérées. Le mésenchyme rectal constitue le milieu le moins favorable.

B. Étude *in vitro.* — Les potentialités morphogènes de différents mésenchymes à l'égard de l'ébauche épithéliale du foie ont été éprouvées en culture organotypique selon la méthode d'Ét. Wolff et K. Haffen ([4]). Les bourgeons épithéliaux ont été, comme précédemment, isolés par action de la trypsine au stade de 20 à 22 somites et associés à différents mésenchymes.

1° *Assocaition avec le mésenchyme hépatique.* — Le mésenchyme hépatique est prélevé chez des embryons de 5 à 6 jours d'incubation sur lesquels un obstacle transversal avait été placé au stade de 10 somites, comme je l'ai précédemment décrit. Il est mis en culture au contact des bour-

geons hépatiques. Dans tous les cas, après 4 à 6 jours de culture, le mésenchyme est entièrement colonisé par des cellules provenant de la prolifération des bourgeons épithéliaux. Il se constitue donc en culture un petit lobule hépatique à partir des deux composantes du foie mises en présence. La réaction à l'acide periodique-Schiff montre que les cellules hépatiques obtenues sont capables d'accumuler du glycogène.

2° *Association avec le mésenchyme somitique.* — Le mésenchyme somitique est prélevé chez des embryons de 3 jours d'incubation. Les deux tissus s'associent, mais l'épithélium ne prolifère pas, et ne présente aucune différenciation hépatique.

3° *Association avec le mésenchyme pulmonaire.* — Le mésenchyme pulmonaire est obtenu par action de la trypsine sur des poumons d'embryons de Poulet de 5 jours. Après 4 à 6 jours de culture, quelques nodules de cellules hépatiques sont répartis dans le mésenchyme. Dans ce cas l'évolution des bourgeons de foie est possible mais reste limitée.

Conclusions. — L'ébauche épithéliale du foie ne peut exprimer ses potentialités histogénétiques qu'à la condition d'être associée à un mésenchyme particulier. Le mésenchyme propre du foie est le plus favorable à cette évolution : il permet la prolifération des cellules de l'ébauche épithéliale et induit leur différenciation en cellules hépatiques. Toutefois, cette propriété du mésenchyme hépatique n'est pas absolument spécifique, car le mésenchyme pulmonaire et celui de certaines régions du tube digestif permettent un certain degré de prolifération et de différenciation de l'épithélium des bourgeons hépatiques. D'autres mésenchymes sont tout à fait défavorables à ces processus, ils arrêtent l'évolution de l'ébauche épithéliale du foie. C'est le cas des mésenchymes de la tête et du bourgeon de membre.

(1) N. Le Douarin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2075.
(2) N. Le Douarin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 769.
(3) N. Le Douarin, *J. Embryol. exp. Morph.*, 9, 1961, p. 1-8.
(4) Et. Wolff et K. Haffen, *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence de certaines substances issues des Abeilles sur les phosphatases alcalines de la cortico-surrénale de la Souris.* Note (*) de M. **Philippe Douault**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les travaux de Chauvin et d'Hébert ont montré, en 1954, l'action de la gelée royale sur les phosphatases alcalines de la cortico-surrénale du Rat et de la Souris. Ces auteurs ont administré d'abord la gelée royale par voie intra-péritonéale, puis par injection sous-cutanée. Ils constatèrent, 4 à 5 h après l'injection, une disparition des phosphatases de la zone fasciculée de la surrénale. Ils remarquèrent des résultats analogues chez le Rat.

Nous avons utilisé une méthode d'introduction de la substance différente de celle employée par Chauvin et Hébert, *c'est-à-dire la voie orale*, afin d'éliminer l'effet possible d'un « stress » chez la Souris, qui se superposerait à l'action éventuelle de la gelée.

La méthode de coloration employée est celle de Gomori : après une fixation à l'acétone glacée, les coupes subissent un bain d'incubation de 2 h, à pH 9.

Les souris utilisées sont âgées de trois à quatre mois et appartiennent à la souche Swiss albinos.

Résultats. — *Gelée royale totale.* — La gelée royale administrée par voie orale, à raison de 100 mg par kilogramme de substance sèche, par animal et pendant 6 jours consécutifs, augmente nettement la quantité des phosphatases alcalines de la glande. A la dilution de 10 mg/kg, la quantité des phosphatases contenues dans la fasciculée et la glomérulaire, est également plus importante chez les animaux traités que chez les témoins. A des doses plus faibles, il n'y a pas de différence entre les animaux traités et les témoins. Par contre, si les animaux ne reçoivent qu'une seule injection, l'activité phosphatasique n'est augmentée qu'à la dose de 100 mg/kg.

Gelée royale partiellement dégraissée. — Chez les animaux qui reçoivent la gelée royale épuisée par l'acétone, à raison de 100 mg/kg, les surrénales des sujets traités contiennent aussi davantage de phosphatases que celles des témoins.

La fraction acétonique, après évaporation du solvant, est remise en suspension aqueuse et administrée pendant 6 jours consécutifs. A la dose de 100 mg/kg, on trouve plus de phosphatases dans les surrénales des animaux traités que dans celles des témoins. A une dose inférieure, il n'apparaît plus aucune différence entre les deux lots.

Larves royales. — Nous avons recherché l'action des larves royales qui se nourrissent exclusivement de gelée. Les larves sont broyées au « mixer » et la bouillie séchée à l'étuve à 37°. La poudre sèche est mise en suspension dans l'eau pour être administrée.

La poudre totale de larves royales, à la dose de 100 mg/kg déclenche une forte activité phosphatasique dans la surrénale ; cette activité est comparable à celle déclenchée par la gelée royale totale.

Le pollen. — Nous avons éprouvé le pollen de fleurs variées, séché à l'étuve à 37° pour faciliter sa conservation, et remis en suspension dans l'eau avant d'être administré.

Nous nous sommes intéressés aux pollens de Châtaigniers (*Castanea vulgaris*), de Trèfles (*Trifolium* sp.) et d'arbres fruitiers (*Rosacées, fruitiers*).

Résultats. — Les animaux reçoivent une injection quotidienne répétée pendant 6 jours consécutifs. Les surrénales des animaux traités contiennent plus de phosphatases que celles des témoins. Nous avons pu faire la même remarque chez les animaux traités aux pollens de Trèfles et d'arbres fruitiers. Nous n'avons remarqué aucune différence entre les animaux traités avec les différents pollens.

La dose efficace était de 300 mmg/kg, administrée à chaque injection.

Nous avons éprouvé l'extrait aqueux, recueilli à partir de la suspension. Cet extrait, contenant la fraction soluble du pollen correspondant à 300 mmg par kilogramme de substance totale, est administré pendant 6 jours consécutifs et augmente le taux de phosphatases chez les sujets traités. Nous n'avons rien remarqué qui diffère aux témoins chez les animaux traités avec la fraction insoluble.

Discussion. — Il semble bien que diverses substances extraites de la ruche d'*Apis mellifica* et des Abeilles elles-mêmes agissent sur la surrénale.

La gelée royale totale déclenche nettement, aux doses indiquées, une activité phosphatasique importante. Le produit actif semble être présent dans la fraction des acides gras, mais nous avons trouvé aussi une certaine activité dans la fraction épuisée par les solvants.

Les larves royales, dont la nourriture se compose exclusivement de gelée, ont elles aussi une action égale à celle de la gelée totale.

Le pollen, principale nourriture des Abeilles, à partir de qui la gelée est produite, active la surrénale mais à des doses plus fortes.

Il faut donc conclure : 1° que la (ou les) substance de la gelée royale active sur les phosphatases se trouve aussi dans le pollen (d'où provient d'ailleurs la gelée royale) et se maintient chez les larves royales dont le tube digestif modifie pourtant la gelée fortement et immédiatement [J. Pain, M. Barbier, D. Bogdanovsky, E. Lederer ([1])] 2° qu'elle paraît la plus concentrée dans la gelée royale; 3° que ses effets sont inverses de ceux signalés par Hébert et Chauvin ([2]) : augmentation des phosphatases avec la gelée, au lieu de la diminution obtenue par ces deux auteurs; par conséquent, l'effet de « stress » qui suit habituellement les injections de matières protéiques devait être plus apparent dans les expériences de ces auteurs. Le « stress » induit par l'injection de gelée est d'ailleurs atypique [Chauvin, 1959; Grad, Kral et Berenson, 1961 ([3])]. Nos propres résultats sont attribuables

plus sûrement, nous semble-t-il, à l'action propre de la gelée royale. L'interprétation physiologique ne peut être attribuée uniquement à une stimulation de la surrénale; Grad, Kral et Berenson ont montré, en effet, que l'action de la gelée sur la surrénale est plus complexe qu'une simple stimulation, avec libération éventuelle de corticoïdes.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) J. PAIN, M. BARBIER, D. BOGDANOVSKY et E. LEDERER, *Comp. Biochem. Physiol.* 6, 1962, p. 233 à 241.

(2) S. HÉBERT et R. CHAUVIN, *C. R. Soc. Biol.*, 150, n° 2, 1956, p. 332.

(3) B. GRAD, V. A. KRAL et J. BERENSON, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 39, 1961.

(Station de Recherches sur l'Abeille et les Insectes sociaux, Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet de l'hypophysectomie sur les corps jaunes de la Truie. Résultats préliminaires* [1]. Note (*) de MM. **François du Mesnil du Buisson** et **Pierre-Claude Léglise**, présentée par M. Robert Courrier.

Sammelwitz, Aldred et Nalbandov [2], étudiant l'action lutéolytique de progestérone exogène pendant les 25 premiers jours de la gestation de la Truie, ont émis l'hypothèse qu'une seule décharge hypophysaire du facteur lutéotrope vers le moment de l'ovulation serait suffisante pour maintenir le corps jaune pendant la phase préimplantatoire ou le cycle œstrien. Grâce à une technique d'hypophysectomie frontale sus-orbitaire que nous décrivons en détail ailleurs [3], nous pensons pouvoir apporter une preuve directe de l'exactitude de cette hypothèse et proposer quelques explications quant au rôle de l'hypophyse dans la durée de vie du corps jaune.

1. *L'hypophysectomie au début de l'œstrus n'empêche pas l'ovulation et la production du corps jaune.* — Trois truies ont été hypophysectomisées 4 h 30 mn, 5 h et 9 h après les premiers signes de l'œstrus (détection biquotidienne par un verrat). Dans les trois cas, les animaux abattus 2, 6 et 13 jours plus tard montraient des corps jaunes bien formés n'ayant aucun des caractères typiques de la régression morphologique, quoique de petite taille; nous ne pouvons rien affirmer quant à la valeur fonctionnelle de ces corps jaunes. L'une des truies, 40 h après l'opération, était en train d'ovuler : elle présentait des corps jaunes récemment formés à côté de follicules de 10 mm de diamètre prêts à se rompre.

Pour elle comme pour les deux autres, la présence de l'hypophyse pendant la période de l'œstrus n'a pas été nécessaire à l'ovulation.

La décharge hypophysaire chez la Truie peut donc intervenir dès le début de l'œstrus (chez nos animaux, elle a pu être provoquée par les stimulations qui accompagnent l'ablation ou avoir eu lieu spontanément avant notre intervention) bien que l'ovulation se situe en général environ 40 h après le début de l'œstrus.

2. *L'hypophysectomie pendant le cycle n'entraîne pas la régression précoce des corps jaunes.* — Neuf truies ont subi l'hypophysectomie à différents moments de la phase lutéale du cycle (tableau I). Pour sept d'entre elles, l'un des ovaires a été prélevé par voie chirurgicale le 13e (J_{13}) ou le 14e jour (J_{14}) du cycle (ou les deux ovaires après abattage de l'animal).

On a alors toujours retrouvé sur l'ovaire, complètement dépourvu de follicules, des corps jaunes rouges bien vascularisés, très semblables à ceux des truies normales au même moment du cycle. Ces corps jaunes sont cependant plus petits (moyenne : 353 mg) que les corps jaunes normaux (478 mg).

Sur les deux autres truies, mortes 2 ou 3 jours après hypophysectomie à J_5, les corps jaunes n'étaient involués ni dans un cas, ni dans l'autre.

....

TABLEAU I.

État des corps jaunes après hypophysectomie à différents moments du cycle.

Numéro des Truies.	Moment des interventions (*). Hypophysectomie.	Prélèvement des corps jaunes.	Intervalle en jours.	Corps jaunes prélevés. Côté (**).	Nombre.	Poids moyen (mg).
1	J_0	J_{13}	15	G	7	294
				D	5	263
2	J_2	J_{14}	12	D	5	227
3	J_6	J_{14}	8	G	9	422
				D	6	393
4	J_6	J_{14}	8	D	4	322
5	J_6	J_{14}	8	D	6	293
6	J_8	J_{13}	5	D	8	551
7	J_{10}	J_{14}	4	D	7	287
8	J_5	J_7	2	G	9	435
				D	5	320
9	J_5	J_8	3	G	8	331
				D	5	333

(*) J_0, premier jour de l'œstrus.
(**) G, ovaire gauche; D, ovaire droit.

Des dosages de progestérone réalisés par P. Rombauts sur les corps jaunes de deux truies, prélevés à J_8 et à J_{14}, (3 et 8 jours après l'ablation de l'hypophyse) ont fait apparaître une concentration en progestérone de 39 à 45 μg par gramme de tissu du même ordre que celle déterminée par Duncan et coll. ([4]) sur des truies normales aux mêmes moments du cycle (40 à 74 μg).

Enfin trois truies, après ablation de l'hypophyse à J_6 et à J_{10}, ont été gardées jusqu'à J_{22}. L'ablation d'un des ovaires effectuée à J_{14} montrait la persistance des corps jaunes, mais à J_{22}, sur l'autre ovaire, les corps jaunes avaient régressé comme normalement : consistance ferme, surface et section blanc jaunâtre, absence de vascularisation; leur diamètre était de l'ordre de 3 à 4 mm et leur poids (26, 35 et 44 mg) inférieur au 1/7 du poids des corps jaunes prélevés à J_{14}.

Ainsi chez la Truie en l'absence d'hypophyse, le corps jaune cyclique se maintient pendant la durée de la phase lutéale du cycle et régresse ensuite normalement.

Bien qu'on ne puisse, au cours du cycle des truies normales, exclure une intervention complémentaire hypophysaire stimulant les corps jaunes, on peut affirmer que le corps jaune cyclique, par lui-même possède une durée de vie propre qui est la durée de la phase lutéique du cycle.

3. *Inversement les corps jaunes maintenus chez la Truie par hystérectomie* [([5]), ([6]), ([7])] *sont incapables de subsister après hypophysectomie.* — On a réalisé l'ablation totale de l'utérus sur trois truies à J_4, J_6 et J_8. L'une de ces truies (A) a été hypophysectomisée 22 jours après le début

du cycle et les deux autres (B et C) à J_{29}. Abattues respectivement 10, 11 et 5 jours plus tard, elles montraient :

A et B : des corps jaunes de 50,5 et 80,5 mg, en moyenne, d'aspect très voisin des corps jaunes régressés en fin de cycle.

C : des corps jaunes de 172 mg déjà très différents des corps jaunes fonctionnels de 400 à 500 mg des truies témoins hystérectomisées; leur diamètre (7 mm), leur consistance et leur couleur, signent un début d'involution. Dans les trois cas, aucun follicule n'était visible sur les ovaires.

En 10 jours le corps jaune régresse donc presque complètement. Cependant le processus de lutéolyse ne paraît pas identique à celui qui intervient en fin de cycle, car les corps jaunes passent par un stade de ramollissement qui rappelle plutôt la lutéolyse finale après hystérectomie que la fin du corps jaune cyclique.

Ainsi dans nos expériences le maintien pendant un cycle de corps jaunes après hypophysectomie montre que la sécrétion du facteur lutéotrope a lieu bien avant l'ovulation et peut se limiter à cette première phase du cycle.

Au contraire, l'hypohyse est nécessaire au maintien des corps jaunes qui persistent normalement après hystérectomie. Ces résultats s'opposent à ceux de Perry et Rowlands [(8), (9)] qui indiquent que, chez le Cobaye, les corps jaunes, cycliques ou maintenus par hystérectomie, persistent après ablation de l'hypophyse. Au contraire ils coïncident avec ceux que Denamur et Mauléon (10) rapportent par ailleurs chez la Brebis.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) Avec la collaboration technique de A. Chodkiewicz, A. Locatelli et Claire Bonnin.

(2) P. H. Sammelwitz, J. P. Aldred et A. V. Nalbandov, *J. Reprod. Fertil.*, 2, 1961, p. 387.

(3) F. du Mesnil du Buisson, P.-C. Léglise et J.-P. Chodkiewicz, *Ann. Biol., Anim. Bioch. Biophys.*, 1963 (sous presse).

(4) G. W. Duncan, A. M. Bowerman, W. R. Hearn et R. M. Melampy, *Proc. Soc. Exp. Biol. méd.*, 104, 1960, p. 17.

(5) F. du Mesnil du Buisson et L. Dauzier, *Ann. Zootech.*, série D, suppl. 8, 1959, p. 147.

(6) H. G. Spies, D. R. Zimmerman, H. L. Self et L. E. Casida, *J. Anim. Sc.*, 19, 1960, p. 101.

(7) L. L. Anderson, R. L. Butcher et R. M. Melampy, *IVe Congrès de Reproduction animale*, La Haye, 1961, p. 329.

(8) J. S. Perry et I. W. Rowlands, *J. Endocrinology*, 25, 1962, p. V.

(9) I. W. Rowlands, *J. Endocrinology*, 24, 1962, p. 105.

(10) R. Denamur et P. Mauléon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 264.

(Laboratoire de Physiologie de la Reproduction, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets de l'hypophysectomie sur la morphologie et l'histologie du corps jaune des Ovins.* Note (*) de MM. **Robert Denamur** et **Pierre Mauléon**, présentée par M. Robert Courrier.

S'il est admis que l'hypophyse sécrète chez tous les Mammifères un principe lutéotrophique il n'est pas clairement précisé, à l'exception de la Ratte et de la Souris, sa nature, ainsi que le moment et la durée de sa libération dans la circulation sanguine. Ces problèmes ont été abordés chez les Ovins grâce à la mise au point de la technique d'hypophysectomie dans cette espèce (Denamur et Martinet, 1963) (1). Cette Note relate les effets de l'ablation de l'hypophyse sur la formation et l'évolution du corps jaune. A cette fin, l'ovulation est induite de la manière suivante chez des Agnelles impubères âgées de 100 à 120 jours : deux injections intramusculaires de 250 U. I. de gonadotrophine sérique de jument gravide (PMSG) à 24 h d'intervalle sont suivies le 3e jour par une injection intraveineuse de 1 000 U. I. de gonadotrophine chorionique humaine (HCG). On obtient ainsi habituellement une ou deux ovulations sans provoquer le développement excessif de nombreux follicules. Sur tous les animaux, on contrôle par laparatomie exploratrice l'état ovarien et le nombre des ovulations qui surviennent en général le lendemain de l'injection de HCG.

Les résultats sont obtenus à partir de 26 animaux abattus 4, 8, 12, 16 et 20 jours après le jour de l'ovulation induite; 14 d'entre eux sont hypophysectomisés le jour de l'ovulation. On apprécie l'état du corps jaune à l'aide de critères morphologiques et histologiques. En nous basant sur les types cellulaires décrits par Marshall (1902) (2) pour le corps jaune de Brebis, nous avons défini d'une manière un peu arbitraire trois classes de corps jaunes : les classes I, II et III qui signifient respectivement :

— corps jaunes morphologiquement développés et histologiquement très actifs;

— corps jaunes en début de régression;

— corps jaunes en régression subtotale ou totale.

Le tableau I résume les critères morphologiques (α) et histologiques (β) caractérisant ces classes.

1. *Évolution ovarienne chez les animaux normaux* (tableau II). — Les follicules de Graaf présents normalement chez l'Agnelle impubère de 100 jours persistent pendant toute la durée des observations.

Il ressort, en outre, nettement du tableau II que le traitement PMSG + HCG qui induit l'ovulation entraîne la formation et le maintien de corps jaunes histologiquement très fonctionnels jusqu'au 12e jour post-ovulatoire. Entre le 12e et le 16e jour se situe le début de l'involution qui aboutit à la régression subtotale le 20e jour.

TABLEAU I.

Classification morphologique et histologique des différents types de corps jaunes.

Classes.	(α) Observations morphologiques.	(β) Observations histologiques.
I	Grande taille Vascularisation importante Rouge	Nombreuses cellules lutéiniques Cytoplasme abondant et clair Noyau vésiculeux à gros nucléole
II	Petite taille Vascularisation faible Rosé ou blanc rosé	Nombreuses cellules lutéiniques Cytoplasme dense et plus réduit Noyau à chromatine homogène et petit nucléole Travées conjonctives envahissantes
III	Traces Vascularisation nulle Jaune ou blanc	Absence de cellules lutéiniques Masses conjonctives ou hyalines

2. *Évolution ovarienne chez les animaux hypophysectomisés* (tableau II). — Les follicules de Graaf présents au moment de l'hypophysectomie disparaissent complètement entre le 4e et le 8e jour post-opératoire; seuls quelques très petits follicules à antrum persistent jusqu'au 16e jour.

Bien que les animaux soient hypophysectomisés le jour de l'ovulation les corps jaunes se différencient, croissent et présentent tous les signes histologiques normaux au 12e jour post-opératoire. Cependant, entre le 12e et le 16e jour, l'involution est plus accusée chez les animaux hypophysectomisés. La régression des corps jaunes est totale le 20e jour.

Chez la Ratte cyclique, l'hypophysectomie (Smith, 1930) (3) maintient une structure normale du corps jaune pendant plusieurs mois. Si dans cette espèce, l'ovaire présente de nombreux corps jaunes fonctionnels (superovulation par HCG), au moment de l'ablation de l'hypophyse [Bunde et Greep, 1936 (4); Greep, 1938 (5)], ceux-ci bien que ne sécrétant plus de progestérone restent morphologiquement présents pendant plusieurs semaines et gardent la propriété de secréter des œstrogènes sous l'action de LH (Greep, 1938 (5); Parlow, 1960 (6). Dans ces conditions LH est sans action sur la sécrétion de progestérone (Greep et coll, 1942) (7) et la teneur en vitamine C du corps jaune (Guillemin et Sakiz, 1963) (8).

Par contre, chez la Lapine [Robson, 1937 (9); Westman et Jacobshon, 1937 (10); Kilpatrick et coll., 1962 (11)] et chez la Souris [Selye et coll., 1933 (12)] l'hypophysectomie provoque à la fois l'arrêt de l'activité sécrétoire et la régression rapide des structures lutéales.

Enfin chez le Cobaye (Perry et Rowlands, 1962) (13), l'hypophysectomie s'oppose à la réaction déciduale que déclenche normalement le passage d'un fil à travers l'endomètre, mais elle a sur la structure du corps jaune des effets variables selon la période du cycle œstrien où elle est pratiquée : en début de cycle les corps jaunes persistent au moins trois semaines,

Tableau II.

Évolution morphologique et histologique des corps jaunes chez les Agnelles intactes et hypophysectomisées.

Intervalle ovulation-abattage (en jours).

0.	4.	8.	12.	16.	20.
Animaux témoins.					
2(FP)	2 CJ (I)				
2(OV)	2 CJ (I)				
2(OV)		2 CJ (I)			
2(OV)		2 CJ (I)			
3(OV)			3 CJ (I)		
2(OV)			2 CJ (I)		
1(OV) + 1(FP)				2 CJ (II)	
2(OV)				2 CJ (II)	
1(OV)				1 CJ (I → II)	
1(OV)					1 CJ (III)
2(OV)					2 CJ (III)
2(OV)					2 CJ (III)
Animaux hypophysectomisés.					
1(OV)	1 CJ (I)				
1(OV)	1 CJ (I)				
1(OV)		1 CJ (I)			
1(OV)		1 CJ (I)			
3(OV)			3 CJ (I)		
1(OV)			1 CJ (I)		
1(OV)			1 CJ (I)		
1(OV)			1 CJ (II) (*)		
1(OV) + 1(FP)				2 CJ (III)	
1(OV)				1 CJ (III)	
1(OV)					1 CJ (III)
1(OV)					1 CJ (III)
2(OV)					2 CJ (III)
3(OV)					2 CJ (III)

(*) Animal abattu au 14e jour après l'ovulation et l'hypophysectomie. Les chiffres arabes indiquent le nombre d'ovulations (OV), de follicules préovulatoires (FP) ou de corps jaunes (CJ). Les chiffres romains montrent le state d'évolution morphologique et histologique du corps jaune.

après le 10e jour du cycle, elle ne s'oppose pas à l'involution du corps jaune.

Les aspects morphologiques et histologiques des corps jaunes de Brebis après hypophysectomie sont en faveur de la présence de l'activité sécrétoire, bien qu'ils ne nous autorisent à aucune conclusion certaine. Le dosage de la progestérone dans la veine ovarienne et l'étude de la muqueuse utérine nous apporteront à ce sujet d'utiles compléments. En tenant compte de cette limitation importante tout se passe chez l'Agnelle comme si les hormones qui induisent l'ovulation entraînaient la formation de corps jaunes histologiquement fonctionnels dont la durée de vie et

la vitesse d'involution sont très voisines chez l'animal normal et chez l'animal hypophysectomisé.

Ces faits sont en accord avec ceux obtenus par Du Mesnil du Buisson et coll., 1963 [14] chez la Truie. Ils sont également en faveur d'un facteur lutéotrophique hypophysaire dont la nature reste à préciser mais dont la présence ne serait nécessaire que pendant un temps très court au début de chaque cycle sexuel.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) R. DENAMUR et J. MARTINET, *Ann. Biol. anim. Biochim. Biophys.*, 1963 (sous presse).
(2) F. H. A. MARSHALL, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 196, 1902, p. 47.
(3) P. E. SMITH, *Amer. J. Anat.*, 45, 1930, p. 205.
(4) C. A. BUNDE et R. O. GREEP, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 35, 1936, p. 235.
(5) R. O. GREEP, *Endocrinology*, 23, 1938, p. 154.
(6) A. F. PARLOW, *Proc. Forty second Meeting Endocrin. Soc.*, 1960, p. 82.
(7) R. O. GREEP, H. B. VAN DYKE et B. F. CHOW, *Endocrinology*, 30, 1942, p. 635.
(8) R. GUILLEMIN et E. SAKIZ, *Endocrinology*, 72, 1963, p. 811.
(9) J. P. ROBSON, *J. Physiol.*, 90, 1937, p. 435.
(10) A. WESTMAN et D. JACOBSHON, *Acta obstet. gynec. scand.*, 17, 1937, p. 30.
(11) R. KILPATRICK, D. T. ARMSTRONG et R. O. GREEP, *Lancet*, 2, 1962, p. 462.
(12) H. SELYE, J. B. COLLIP et D. L. THOMSON, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 31, 1933, p. 264.
(13) J. S. PERRY et I. W. ROWLANDS, *J. Endocrin.*, 25, V, 1962.
(14) F. DU MESNIL DU BUISSON et P. LÉGLISE, *Comptes rendus*, 1963 (sous presse).

(Station de Recherches de Physiologie animale, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE. — *Origine, croissance et rôle blastogénétique des crampons adhésifs du Bryozoaire* Bugula neritina *L.* Note (*) de M. **Yves Aymes**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les crampons adhésifs de *Bugula neritina*, à croissance terminale, se forment à partir des faces latérales des zoïdes, oozoïde compris, ou sur des zoïdes sectionnés. Ils peuvent accumuler des éléments de réserve susceptibles d'émigrer sous l'influence de la lumière et sont alors capables d'évoluer en « stolons » bourgeonnant de nouveaux zoïdes.

Dans un fragment de rameau détaché d'une colonie adulte de *Bugula neritina*, les zoïdes basaux fournissent au bout de quelques jours des crampons, formations tubulaires adhérentes au substratum. Ces crampons prennent naissance sur la surface de section et sont généralement au nombre de deux par fragment, en raison de la disposition bisériée des zoïdes. Quelquefois apparaissent cependant des crampons latéraux, prenant naissance sur les faces latérales intactes des zoïdes affectés par la section ou des zoïdes immédiatement sus-jacents.

Le développement de ces crampons s'effectue de la façon suivante. Le premier jour, on observe une condensation pigmentaire à l'extrémité proximale des deux zoïdes sectionnés. Le deuxième jour apparaissent à cette extrémité une ou deux masses sphériques fortement pigmentées en rouge, qui vont bientôt s'allonger en fournissant les crampons. Dès le contact de son extrémité avec le substratum, le crampon adhère et poursuit sa croissance.

L'allongement des crampons est dû à l'activité de leur région terminale fortement pigmentée. J'ai étudié leur croissance en longueur en fonction du temps. La courbe de croissance présente une forme en S, indiquant une accélération, puis un ralentissement progressifs. La longueur définitive est en rapport direct avec le volume du fragment nourricier. Si le fragment est trop petit (moins de 50 zoïdes), on n'observe pas de formation de crampon. Pour des fragments dépassant cette limite inférieure, la longueur maximale du crampon croît avec leur taille. L'allongement du crampon est limité par la masse de réserve contenues dans le fragment.

Sur des jeunes colonies développées à partir de l'oozoïde et nourries de Ciliés, les crampons prennent naissance à partir de l'oozoïde ou des blastozoïdes immédiatement sus-jacents. Leur formation est très précoce et se poursuit de façon continue. Plusieurs crampons peuvent apparaître sur le même zoïde. Ces crampons fixent au substratum la colonie naissante.

Enfin, j'ai observé la formation de crampons à partir des zoïdes proximaux de « rameaux adventifs » ([1]) détachés des fragments de colonies adultes qui les ont engendrés.

Schneider ([2]) a décrit chez *B. avicularia* un phototropisme négatif dans la croissance des crampons. Les faits sont beaucoup moins nets chez

B. neritina. Je décrirai cependant une expérience qui met en évidence l'influence de la lumière. Si l'on éclaire un segment terminal détaché d'un crampon par un faisceau lumineux orienté selon sa longueur et frappant l'extrémité proximale sectionnée, on observe au bout de quelques jours une accumulation de pigment rouge à cette extrémité, tandis que l'extrémité terminale opposée se décolore progressivement. Ces changements de pigmentation semblent dus à une migration, à l'intérieur du tube ectodermique et cuticulaire, de cellules pigmentaires mésenchymateuses douées d'une phototaxie positive. Une inversion de la direction de l'éclairement détermine une migration en sens inverse du pigment, qui regagne l'extrémité distale du crampon. Mais un segment terminal de crampon de quelques millimètres, en relation avec le support mais détaché du rameau souche ne manifeste qu'une croissance résiduelle infime.

Les crampons adhésifs peuvent exceptionnellement, dans certaines conditions, engendrer des zoïdes. Dans des fragments détachés de bryariums adultes conservés à l'obscurité, on observe une accumulation de matériaux de réserve pigmentés dans les zoïdes proximaux ainsi que dans la partie attenante des crampons adhésifs. Des crampons ainsi bourrés de réserve et dont l'allongement était depuis longtemps arrêté ont été détachés de la souche et disposés de façon que leur extrémité proximale sectionnée soit orientée vers la lumière. Dès le premier jour, il est apparu à cette extrémité une condensation pigmentaire, à partir de laquelle s'est formé ultérieurement un bourgeon qui a évolué à la façon d'un « rameau adventif » en fournissant de nouveaux zoïdes.

Dans les régions basales de bryariums adultes se détachent des parois latérales de certains zoïdes des formations que j'ai appelées « stolons bourgeonnants » ([3]) et qui évoluent à la façon de rameaux adventifs pour produire de nouveaux zoïdes. Ces formations se distinguent par leur origine des « rameaux adventifs » qui, eux, sortent par l'ouverture d'une loge. Elles sont vraisemblablement assimilables à des crampons adhésifs qui ont acquis, comme dans l'expérience précédente, grâce à une accumulation de matériaux de réserve, un rôle blastogénétique.

(*) Séance du 17 juin 1963.
([1]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 654.
([2]) *Naturwissenschaften*, Heft 2, 1955, p. 48-49.
([3]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1237.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

BIOLOGIE. — *Neutralisation phénotypique des sexués chez* Bourletiella radula *Gisin (Collembole) en haute montagne.* Note (*) de M. **Paul Cassagnau**, transmise par M. Albert Vandel.

De tous les Collemboles, ce sont certainement les *Symphypléones* qui présentent les cas de dimorphisme sexuel les plus intenses, dans les genres *Sminthurides* et *Bourletiella* en particulier.

L'étude de *Bourletiella radula* Gisin, espèce épigée des prairies subalpines et alpines, récoltée en abondance dans le massif du Néouvieille (Hautes-Pyrénées) entre 1500 et 2 500 m d'altitude, nous a permis de mettre en évidence dès 1960 les phénomènes de neutralisation phénotypique décrits ci-dessous, phénomènes se traduisant extérieurement en fin de saison (août-septembre) par un retour des sexués à la morphologie indifférenciée de type neutre qui est celle des immatures.

On sait que la plupart des anomalies touchant les caractères sexuels secondaires chez les Insectes peuvent se rattacher à trois catégories principales : gynandromorphisme, intersexualité parasitaire (stylopisation), intersexualité génétique (type *Lymantria*). Par leur régularité et leur originalité, les phénomènes étudiés ici ne peuvent entrer dans aucune de ces trois catégories. C'est dire l'intérêt qu'ils présentent pour la connaissance des problèmes généraux touchant la sexualité des Trachéates inférieurs.

Étude morphologique. — Chez *B. radula*, les immatures présentent une chétotaxie faite de soies longues et fines sur tout le corps, sans différenciations particulières. L'emplacement de l'orifice génital est lisse; le sexe n'est pas déterminable.

— Chez la femelle, en plus de la fente génitale transversale typique des Collemboles, on voit apparaître lors d'une mue, par différenciation de soies préexistantes, 3 + 3 soies élargies en ruban sur le bord des valves anales inférieures ainsi que les « appendices anaux » en forme de bâtonnets élargis et frangés distalement.

— Le mâle, lui, possède en plus du tubercule génital proéminent un organe abdominal dorsal (sur Abd. VI) formé d'une crête protégée par deux soies recourbées et flanquée de quatre tubercules en crochets courbés en arrière. Sur le « grand abdominal », il y a, en outre, une plage bien définie où les soies sont transformées en épines courbées vers l'arrière (*cf.* le nom d'espèce).

— Chez les individus neutralisés, toutes ces différenciations sexuelles secondaires disparaissent. Orifice et tractus génitaux demeurent seuls intacts et permettent de déterminer le sexe génotypique de l'animal. Toutes les soies ont repris leur allure normale.

Évolution des sexués. — La neutralisation phénotypique des ♂ atteint, à peu de choses près, 100 % des individus dans toutes les colonies étudiées au-dessus de 1500 m d'altitude. La disparition des caractères sexuels secondaires s'accompagne d'une reprise de la croissance, les mâles neutralisés atteignant 1,1 mm alors que la taille maximale des mâles normaux est, en début de saison, de 0,7 mm. La coloration brune s'accentue. La date d'apparition des premiers mâles neutralisés semble varier légèrement suivant l'altitude. La neutralisation semble ici irréversible en fin de saison. Nous n'avons jamais observé de mâles de grande taille pouvant provenir d'un retour des neutralisés à une morphologie typique de sexué.

La neutralisation des ♀ semble moins régulière. Nous ne l'avons observée de façon précise que dans la région des Laquettes et du lac d'Aumar. Elle y est d'ailleurs réversible, les colonies en fin de saison étant uniquement constituées de femelles normales de grande taille et de mâles neutralisés. Le retour à la forme normale se fait d'emblée en une seule mue.

Le tableau suivant résumera l'évolution des colonies de *B. radula* dans quatre stations du Néouvieille. Il a été établi, d'après les récoltes d'un de nos élèves (M. Agrech) durant l'été 1962, récoltes qui avaient pour but de préciser l'écologie des Symphypléones épigés du massif.

		Nombre d'individus.				
		Jeunes.	♂.	♂ neutralisés.	♀.	♀ neutralisées.
Orédon (1 850 m).	7 juin 1962	–	7	–	32	–
	3 juillet »	20	23	–	72	–
	14 août »	6	5	6	16	–
	12 septembre »	–	1	8	18	–
	24 septembre »	–	2	2	9	–
Cirque inférieur d'Estaranhe (vers 2 000 m).	7 juin 1962	45	2	–	–	–
	2 juillet »	15	7	–	52	–
	14 août »	4	5	–	15	–
	12 septembre »	–	–	27	41	1
	24 septembre »	–	–	9	3	–
Plateau d'Aumar (2 200 m).	3 juillet 1962	6	23	–	21	–
	14 août »	33	10	55	19	24
	13 septembre »	–	–	16	34	–
	15 octobre »	–	–	7	20	–
Cirque supérieur d'Estaranhe (vers 2 350 m).	2 juillet 1962	6	20	–	25	
	14 août »	1	1	22	26	–
	12 septembre »	1	–	8	11	–
	24 septembre »	3	–	16	12	–

Nous indiquerons ci-dessous les tailles maximales et minimales des sexués de *B. radula* en début et en fin de saison dans ces mêmes stations,

ainsi que celles de l'espèce voisine *B. viridescens*, vicariante écologique de *radula* au-dessous de 1500 m.

		♂ (3 juil. 1962).	♂ neutralisés (12 sept. 1962).	♀ (3 juil. 1962).	♀ neutralisées (14 août 1962).	♀ (12 sept. 1962).
Orédon.	min.	0,5	0,7	0,6	–	0,7
	max.	0,7	1,1	1,1	–	1,4
C. inf. Est.	min.	0,4	0,6	0,4	–	0,7
	max.	0,7	1	0,9	–	1,4
Aumar	min.	0,4	0,6	0,4	0,4	0,7
	max.	0,7	1	0,9	0,9	1,3
C. sup. Est.	min.	0,4	0,6	0,4	–	0,7
	max.	0,7	1,1	0,8	–	1,4

B. viridescens : Colonie de Saint-Lary (pont de Bazus, 800 m).

♂ du 3 juillet 1962 au 27 octobre 1962	min. :	0,7
	max. :	1,1
♀ du 3 juillet 1962 au 27 octobre 1962	min. :	0,8
	max. :	1,5

Les sexués gardent ici la même taille tout au long de la saison.

Nous soulignerons en conclusion les points les plus remarquables d'un phénomène qui n'est pas sans présenter quelque analogie avec certains aspects des « périodomorphoses » des Diplopodes.

— Dissociation entre tractus et orifice génital d'une part, et caractères sexuels secondaires d'autre part, devant les facteurs d'une neutralisation phénotypique.

— Disparition temporaire (♀) ou régulière et définitive (♂) de ces caractères sexuels secondaires en fin de saison.

— Perturbation du métabolisme entraînant un accroissement de taille, surtout net chez les mâles.

Existe-t-il une action des facteurs externes sur le métabolisme trophique et sexuel ? Ces sexués « neutralisés » sont-ils encore fonctionnels ou correspondent-ils à une période d'inactivité ou de sénescence de la gonade ? Seule l'étude histologique de cette dernière à tous les stades du développement peut nous renseigner. Conclure prématurément serait d'autant plus téméraire que l'hypothèse avancée ci-dessus va à l'encontre des idées généralement admises sur les rapports pouvant exister entre gonade et caractères sexuels secondaires chez les Insectes.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Toulouse* et *Station Biologique du lac d'Orédon*.)

TÉRATOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action tératogène de la thalidomide sur l'embryon de Poulet, à différents stades du développement.* Note (*) de Mlles **Berthe Salzgeber** et **Josselyne Salaün**, présentée par M. Étienne Wolff.

La thalidomide a été déposée sous forme de poudre sur la région caudale de l'embryon de Poulet, à différents stades du développement variant entre 1 et 3 jours et demi. On observe des malformations de membres, associées ou non, à d'autres anomalies. Elles apparaissent surtout chez des embryons ayant été traités entre 26 et 55 h de l'incubation; sur les 45 embryons malformés ainsi obtenus, 40 présentent des malformations de membres : 15 phocomèles, 21 brachymèles (micromèles), 2 ectromèles et 2 hémimèles.

De nombreux travaux ont montré que la thalidomide, responsable de graves malformations chez le fœtus humain, exerce un effet tératogène sur les embryons de différentes espèces animales. Ainsi chez le Poulet, la thalidomide provoque un grand nombre de malformations. F. Kemper (1962) ([1]), J. B. Boylen, H. H. Horne et W. J. Johnson (1963) ([2]), injectent la substance dans le sac vitellin avant incubation de l'œuf et obtiennent diverses anomalies.

J. B. Boylen et coll. signalent l'apparition de 33 % d'embryons anormaux parmi lesquels ils distinguent 3 % de micromèles. Des malformations de membres (amélie de la patte, hémimélie de l'aile, oligodactylie de la patte) ont aussi été observées par Tsu Jn Yang, Tsu Szn Yang et Hsu Mu Liang (1963) ([3]), mais ces auteurs ne donnent pas le nombre de sujets malformés qu'ils ont obtenu au cours de ces expériences.

Au cours de recherches antérieures (B. Salzgeber et J. Salaün, 1963) ([4]), nous avons déposé la thalidomide en solution dans le carboxyméthylcellulose ou le dioxane, sur l'embryon de Poulet âgé de 3 jours à 3 jours et demi (stades 17 à 20 de Hamburger et Hamilton). Des embryons monstrueux ont été obtenus dans la proportion de 48 sur 122 survivants, et 27 d'entre eux présentent des membres malformés.

Dans une autre série d'expériences dont les résultats sont consignés dans la présente Note, la thalidomide est déposée sous forme de poudre (0,3 à 0,5 mg) sur un territoire précis, la région caudale de l'embryon de Poulet libérée des membranes vitelline et amniotique, à différents stades du développement (8 à 21 de Hamburger et Hamilton, soit 1 jour à 3 jours et demi d'incubation).

218 embryons ont été traités :

— 11 sont morts à un stade précoce et n'ont pas été retenus pour l'étude des malformations;

— 64 sont morts entre le 5e et le 10e jour de l'incubation : 18 sont normaux, 46 sont monstrueux;

— sur les 143 sujets sacrifiés le 10e jour, 44 présentent des malformations.

Ainsi, sur 207 embryons examinés, 90 soit 43,5 % sont malformés. Soixante-cinq embryons sur les 90 anormaux présentent des malformations de membres.

Les résultats sont détaillés dans le tableau suivant :

	Stades (d'après Hamburger et Hamilton).		
	19 à 21.	16 à 18.	8 à 15.
Nombre d'embryons	55	79	84
Morts deux jours après le traitement	2	2	7
Morts (absence de malformations)	4	8	6
Autopsiés vivants (*normaux*)	34	39	26
Malformations de membres associées ou non à d'autres anomalies	7	18	40
Autres anomalies (absence d'action sur les membres)	8	12	5
Actions tératogènes (%)	28,3	38,9	58,4
Malformations des membres (%)	13,2	23,3	51,9

On constate que les stades jeunes, 8 à 15, sont plus sensibles que les stades âgés à l'action de la substance. Non seulement le nombre de sujets malformés est plus élevé, mais les membres sont plus gravement atteints. Dans les cas extrêmes, la malformation est une phocomélie typique (*fig.* 1 et 4) à pattes rudimentaires où seuls les doigts sont visibles (12 cas plus trois cas de phocomélie associée à la strophosomie). D'autres embryons montrent des pattes de taille réduite (*fig.* 2 et 3). Les articles intermédiaires sont courts ou absents, les doigts sont anormaux, certains disparaissent, d'autres fusionnent.

L'hémimélie, caractérisée par une forte réduction de la longueur du membre et l'absence de doigts, a été observée dans deux cas. Quelques sujets (13) présentent de la cœlosomie associée à une strophosomie partielle postérieure où les pattes atrophiées ou d'aspect phocomèle sont rejetées dorsalement. L'ectromélie a été observée dans deux cas.

Explication des figures.

Fig. 1. — Embryon de 11 jours, traité au stade 14. Patte droite de type phocomèle, avec un seul doigt. Torsion de la patte gauche. (G × 2.)

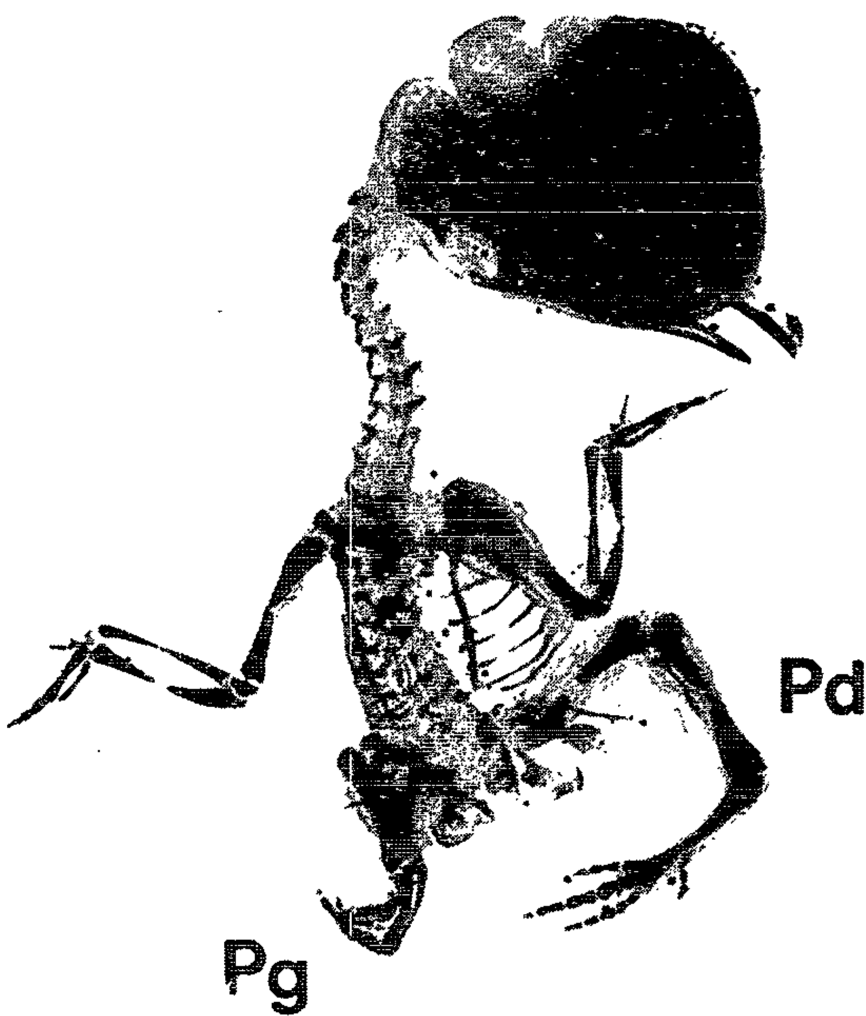
Fig. 2. — Embryon de 13 jours, traité au stade 15. Patte gauche très réduite, d'aspect phocomèle. (G × 1,75.)

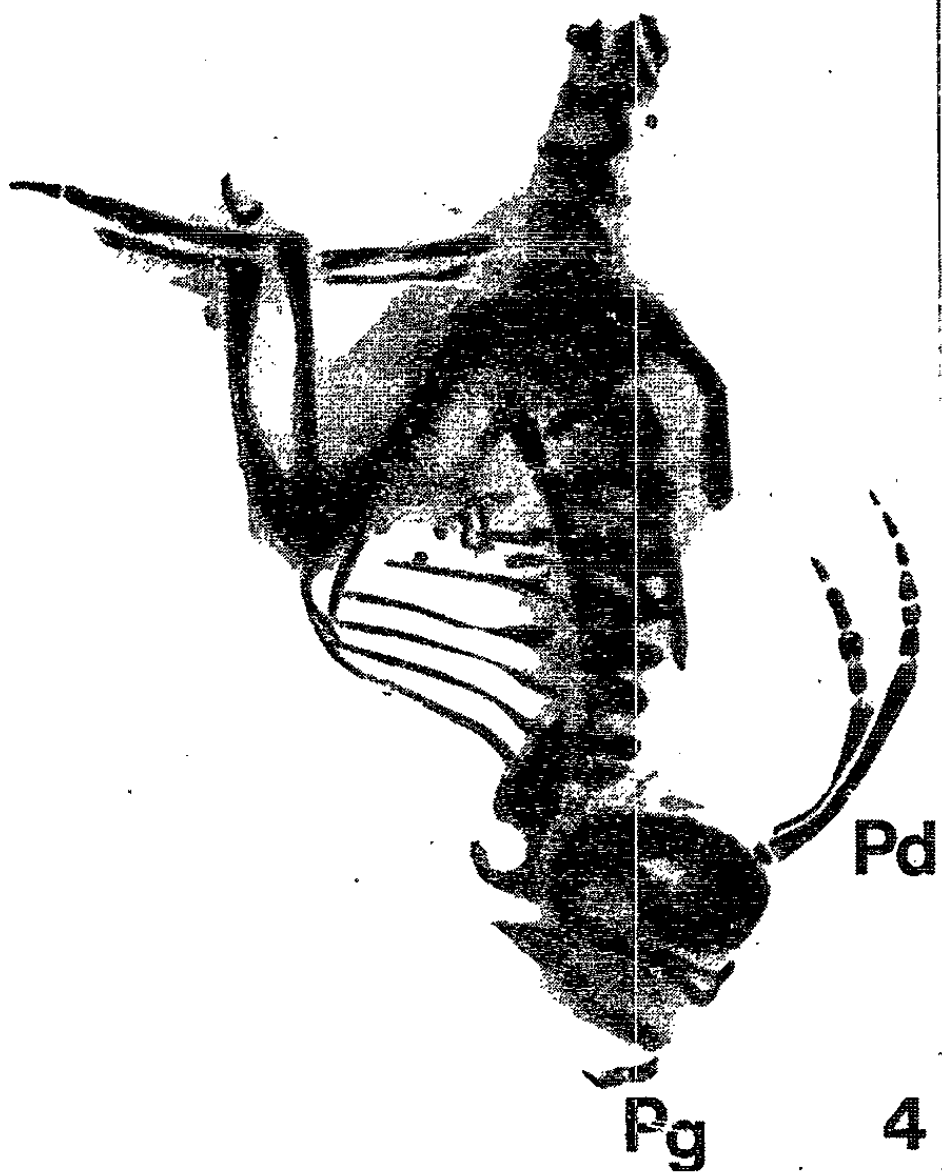
Fig. 3. — Squelette d'un embryon de 12 jours, traité au stade 14. Réduction de la patte gauche (Pg). Fémur, tibia très raccourcis, doigts malformés. Torsion de la patte droite (Pd). (G × 2.)

Fig. 4. — Squelette d'un embryon de 12 jours, traité au stade 15. Phocomèle : patte droite (Pd) : deux métatarsiens et deux doigts seulement visibles; patte gauche (Pg) : très réduite. Fémur, tibia, un métatarsien présents mais courts. Un doigt. (G × 3.)


1


2


Pd
Pg
3


Pd
Pg
4

Chez les embryons traités à un stade plus tardif (18 à 21), la phocomélie typique n'apparaît pas; les pattes sont seulement raccourcies et déformées avec réduction du nombre de doigts.

Les malformations de pattes sont, dans la plupart des cas, associées à d'autres anomalies qui, par ordre d'importance sont : la cœlosomie, l'œdème, l'anourie.

Quarante-cinq embryons témoins, auxquels on a enlevé les membranes, ont été réalisés :

— 6 d'entre eux meurent : 3 au 4e jour, 3 (sans malformations) entre le 5e et le 10e jour;

— sur les 39, sacrifiés le 10e jour, 2 présentent des malformations de l'œil, les 37 autres étant normaux.

Conclusions. — D'après ces expériences, on constate que l'action tératogène de la thalidomide s'exerce sur les différents stades étudiés (8 à 21 de Hamburger et Hamilton, soit 1 à 3 jours et demi d'incubation) avec plus ou moins d'intensité, les stades les plus jeunes étant les plus sévèrement atteints. A ce stade, l'action sur les membres devient presque élective. En effet, les pattes sont touchées dans 52 % des cas, alors que dans 6,5 % des cas, l'action se manifeste sur d'autres organes, les membres étant épargnés.

Ces expériences montrent, en outre, que la thalidomide, pour être efficace, doit être appliquée localement. On peut donc penser qu'il s'agit d'une action directe sur le bourgeon de membre.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) F. Kemper, *Arzn. Forschung*, 6, 1962, p. 640.

(2) J. B. Boylen, H. H. Horne et W. J. Johnson, *The Lancet*, 1, no 7280, 1963, p. 552.

(3) Tsu Jn Yang, Tsu Szn Yang et Hsu Mu Liang, *The Lancet* 1, no 7280, 1963, p. 553.

(4) B. Salzgeber et J. Salaün, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2719.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

ÉCOLOGIE. — *Sur les distinctions spécifiques chez les Mollusques Limacidés du genre* Deroceras. Note (*) de M[lles] **Marie-France Maury** et **Danielle Reygrobellet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les Limacidés du genre *Deroceras*, *D. agreste* L., *D. meridionale* n. sp., *D. læve* Mull., qui se reproduisent par autofécondation, il existe une grande variabilité morphologique du pénis et les types péniens sont héréditaires par autofécondation. Les « espèces » sont des collections de clones et peuvent être définies par des critères écologiques et géographiques.

Des élevages prolongés de trois « espèces » de Limacidés du genre *Deroceras*, *D. agreste* L. (= *Agriolimax agrestis* L.), *D. meridionale* Reygrobellet, 1963 (1) et *D. læve* (= *Hydrolimax lævis*, Müll.) nous ont montré que ces Mollusques sont capables de se reproduire par autofécondation stricte durant plusieurs générations successives. Ce mode de reproduction, en perpétuant toutes les variations héréditaires, aboutit à la subdivision de chaque espèce en une série de clones ou espèces élémentaires. Un tel polymorphisme héréditaire, portant sur le degré de développement du pénis adulte, a été décrit par Abeloos (2) chez *D. læve*. Depuis, un clone provençal de cette espèce a conservé le même type pénien dans treize générations successives durant trois ans. Nous avons étudié la variabilité de l'appareil génital dans les deux autres espèces en Provence.

Chez *D. agreste*, le pénis est très variable et peut présenter une, deux, trois, quatre diverticules diversement conformés. Ces variations sont indépendantes de celles qui portent sur la pigmentation cutanée. En général, plusieurs types péniens sont représentés dans une même station. Cependant, certaines stations (Cuges) ne renferment que des individus d'un seul type. Des élevages en autofécondation d'une dizaine de lignées différentes nous ont montré que, dans la grande majorité des cas, le type pénien est régulièrement transmis héréditairement dans tous ses détails. Les cas exceptionnels de descendance mêlée sont attribuables à une fécondation croisée avant l'isolement du progéniteur.

Le type de pigmentation cutanée est également transmis par autofécondation et l'étude de la transmission de ce caractère nous a révélé la possibilité d'une fécondation croisée coexistant avec l'autofécondation dans cette espèce. Notons que la fécondité entre individus de pigmentation différente rend problématique la distinction de l'espèce *D. reticulatum* O. F. Müll. fondée sur des caractères de pigmentation.

Deroceras meridionale n. sp., espèce méridionale précédemment confondue avec *D. læve*, mais, en réalité, plus proche de *D. agreste*, se distingue de cette dernière par son mucus limpide et non laiteux et par son pénis prolongé par deux expansions en fer à cheval entre lesquelles s'insèrent des diverticules flagelliformes. La taille des œufs et la vitesse de croissance sont également différentes.

La variabilité porte chez *D. meridionale* sur le nombre des flagelles péniens. Quatre lignées ont été suivies en élevage par autofécondation sur deux générations. Elles possédaient respectivement : cinq flagelles, quatre flagelles et une ébauche de cinquième, quatre flagelles et, en outre, l'une des deux expansions péniennes courbée en S. Ces types péniens se sont montrés rigoureusement héréditaires dans les quatre lignées. Les longueurs relatives des flagelles et leur aspect lisse ou mamelonné ne sont pas, par contre, des caractères héréditaires. Ajoutons que rien ne nous permet d'envisager la possibilité d'une fécondation croisée dans cette espèce.

L'hérédité des types péniens chez les *Deroceras* nous conduit à attribuer la variabilité observée dans les conditions naturelles au fait que ces Mollusques constituent un ensemble de clones autofécondés. Complètement isolées chez *D. meridionale* et *D. læve*, ces lignées paraissent cependant encore capables de se croiser chez *D. agreste*.

Dans ces conditions, la définition des « espèces » ne saurait être fondée sur le critère de l'isolement sexuel utilisé pour les organismes à fécondation croisée obligatoire. Il semble rationnel de grouper les clones en espèces en tenant compte des caractères morphologiques et physiologiques et des critères tirés de l'écologie et de la répartition géographique.

Bien qu'elles coexistent en Provence, où l'on peut les rencontrer dans les mêmes biotopes, *D. agreste* et *D. meridionale* n'ont pas la même aire de répartition géographique. D'autre part, l'étude comparative du comportement des trois espèces révèle des réactions différentes à l'état hygrométrique de l'air. Relativement à *D. agreste*, *D. læve*, qui est toujours localisée à proximité immédiate de l'eau, perd son eau plus rapidement, mais supporte par contre un degré de dessiccation plus accentué. Il est vraisemblable que les divergences écologiques entre les trois espèces se sont établies avant l'apparition de l'autofécondation et de la variabilité qu'elle conditionne. Entre les clones d'une même espèce, qui peuvent être mêlés dans une même station, on n'observe pas de différences écologiques.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) D. Reygrobellet, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 1963.

(2) M. Abeloos, *Ibid.*, 70, 1945, p. 135.

(*Laboratoire d'Écologie terrestre et limnique, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Analyse chromosomique de cellules humaines sanguines et médullaires après irradiation* in vitro [1]. Note (*) de MM. **Jean de Grouchy**, **Gabriel Vallée** et **Maurice Lamy**, présentée par M. Robert Debré.

L'analyse chromosomique de leucocytes de sang circulant et de cellules médullaires cultivés 3 et 4 jours après irradiation *in vitro*, a confirmé la production de remaniements chromosomiques consécutifs à des cassures, et a montré la plus grande sensibilité des cellules sanguines par rapport aux cellules médullaires, ainsi que la production de chromosomes de types K_1 et K_2 observés précédemment dans des cellules cancéreuses.

L'irradiation *in vitro* de cellules humaines de type fibroblastique [[2] à [6]] et, plus rarement, de leucocytes du sang circulant [[7], [8], [9]] a montré la production de cassures chromosomiques et d'aberrations par recombinaison des fragments, essentiellement des dicentriques.

Dans la présente Note, nous rapportons les résultats d'analyses chromosomiques effectuées sur des leucocytes de sang circulant et sur des cellules médullaires provenant de plusieurs sujets ayant un caryotype normal, et irradiées *in vitro*, immédiatement après les ponctions veineuses ou médullaires.

Technique. — Les cellules sanguines suspendues dans des échantillons de 20 ml de milieu de culture selon la technique déjà décrite [10] et les cellules médullaires suspendues dans des échantillons de 5 ml de sérum AB et 15 ml de milieu 199 ont été irradiées dans des boîtes de Pétri ouvertes (diamètre : 10 cm), respectivement aux doses de 100, 200, 300 r et de 100, 150, 200, 250, 300 r. On a utilisé à cet effet un générateur à quatre redresseurs dont la tension accélératrice était de 200 kV et le débit de 12 mA. La filtration a été assurée par 1 Cu et 2 Al. La distance du plan de la préparation à la source était de 60 cm et la dose a été mesurée avec un dosimètre intégrateur disposé dans l'air au contact de ce plan. Le débit était, dans ces conditions, de 10 à 15 r/mn.

Immédiatement après l'irradiation et l'adjonction de phytohémagglutinine, les cultures ont été placées à 37°C. Chaque culture ayant été préparée et irradiée en deux exemplaires, ceux-ci ont été retirés respectivement au terme de 3 et 4 jours d'incubation. Le blocage des mitoses par la colchicine, le choc hypotonique, la fixation et la coloration ont été obtenus selon la technique habituelle [10].

L'examen microscopique des lames a été réalisé en sélectionnant au petit grossissement (10×20) les mitoses utilisables et en photographiant ensuite au fort grossissement (100×20) *toutes* celles-ci de manière à pouvoir ultérieurement calculer le pourcentage des remaniements chromosomiques. Le petit grossissement permet, en effet, d'apprécier la « qualité » d'une mitose mais non de voir les chromosomes individuels et donc leurs remaniements.

Résultats. — Pour chaque dose d'irradiation, les résultats (tableau I) groupent ceux obtenus à partir des cultures de 3 et de 4 jours aussi bien que de personnes différentes. Les endomitoses ont été dénombrées mais non considérées comme des aberrations.

TABLEAU I.

Aberrations chromosomiques observées dans des leucocytes sanguins et des cellules médullaires irradiées à différentes doses.

	r.	Nombre total.	Remaniements chromosomiques. Di (tri) cen-triques.	Acen-triques.	Anneaux.	K_1.	K_2.	Aneupoly-ploïdes.	Total (%).	Endo-mitoses.	Normales.
Sang	100.......	87	20	4	–	–	–	–	24 (27,6)	–	63
	200.......	147	51	15	1	3	1	3	74 (50,2)	1	72
	300.......	74	44	9	3	–	2	1	59 (79,9)	–	15
	Témoins...	90	(dont une cassure chromatidienne)								
Moelle	100.......	82	14	3	–	–	–	2	19 (23,8)	1	62
	150.......	139	27	9	1	1	1	6	44 (31,6)	10	84
	200.......	102	33	9	1	–	–	2	45 (44,1)	–	57
	250.......	87	37	5	2	–	–	4	48 (55,1)	–	39
	300.......	136	62	12	4	4	4	9	92 (71,2)	3	41
	Témoins...	95	(dont une cassure chromatidienne)								

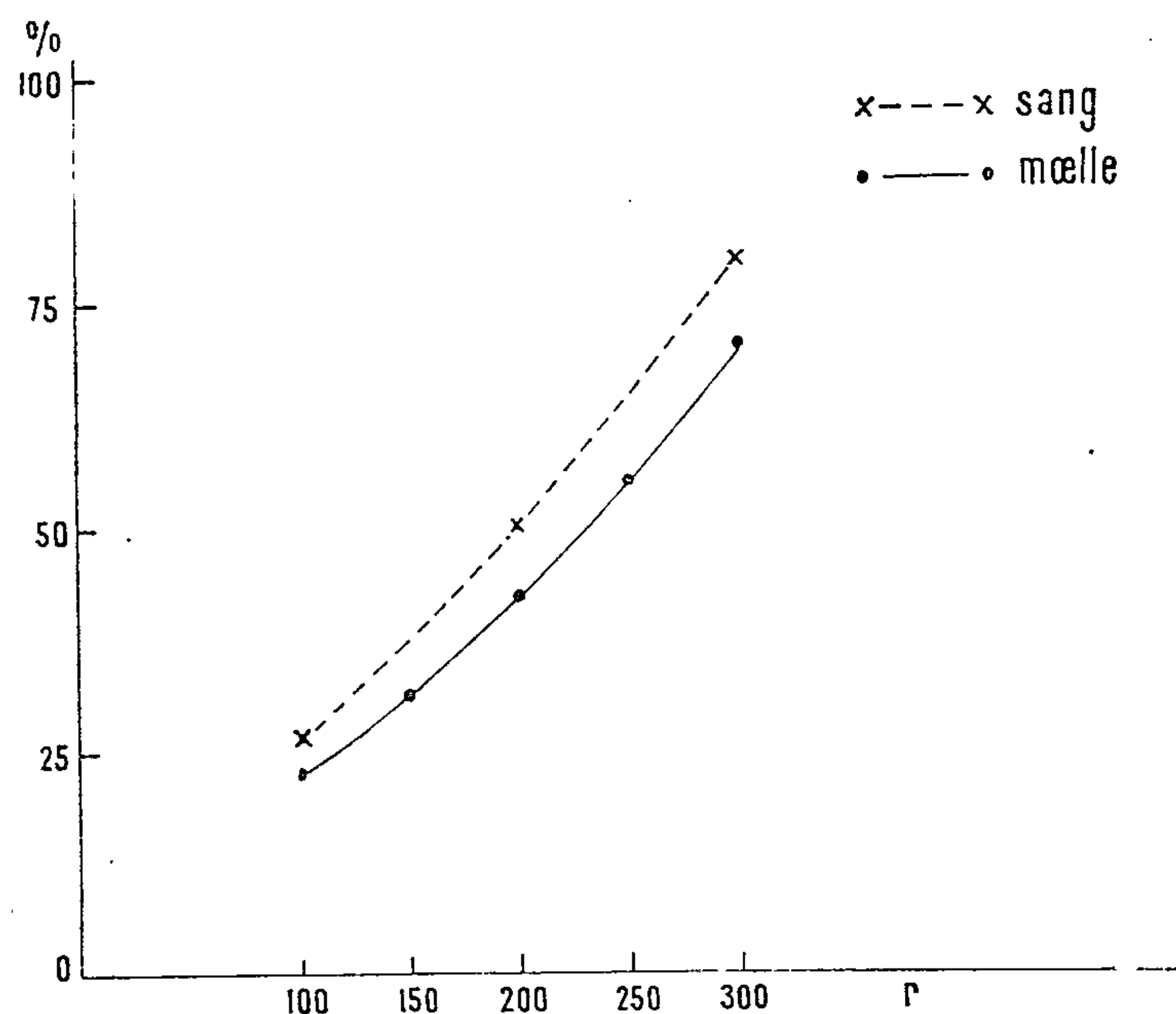


Fig. 1. — Les pourcentages d'aberrations chromosomiques en fonction de la dose *r* de rayonnement ionisant dans le cas de cellules sanguines et médullaires.

La fréquence de toutes les aberrations en fonction de la dose de rayonnement (*fig.* 1) peut être représentée par une courbe ainsi que l'avaient noté Bender et Gooch [8]. Les courbes « moelle » et « sang » sont parallèles

et, à dose égale, les cellules médullaires subissent moins de remaniements que les cellules sanguines.

Les remaniements les plus fréquents sont les chromosomes dicentriques (et parfois tricentriques) toujours accompagnés de fragments acentriques. Dans certaines mitoses favorables, il a été possible de préciser quels chromosomes ont été recombinés. Viennent ensuite par ordre de fréquence les chromosomes acentriques isolés, les chromosomes en anneau, les aneu-

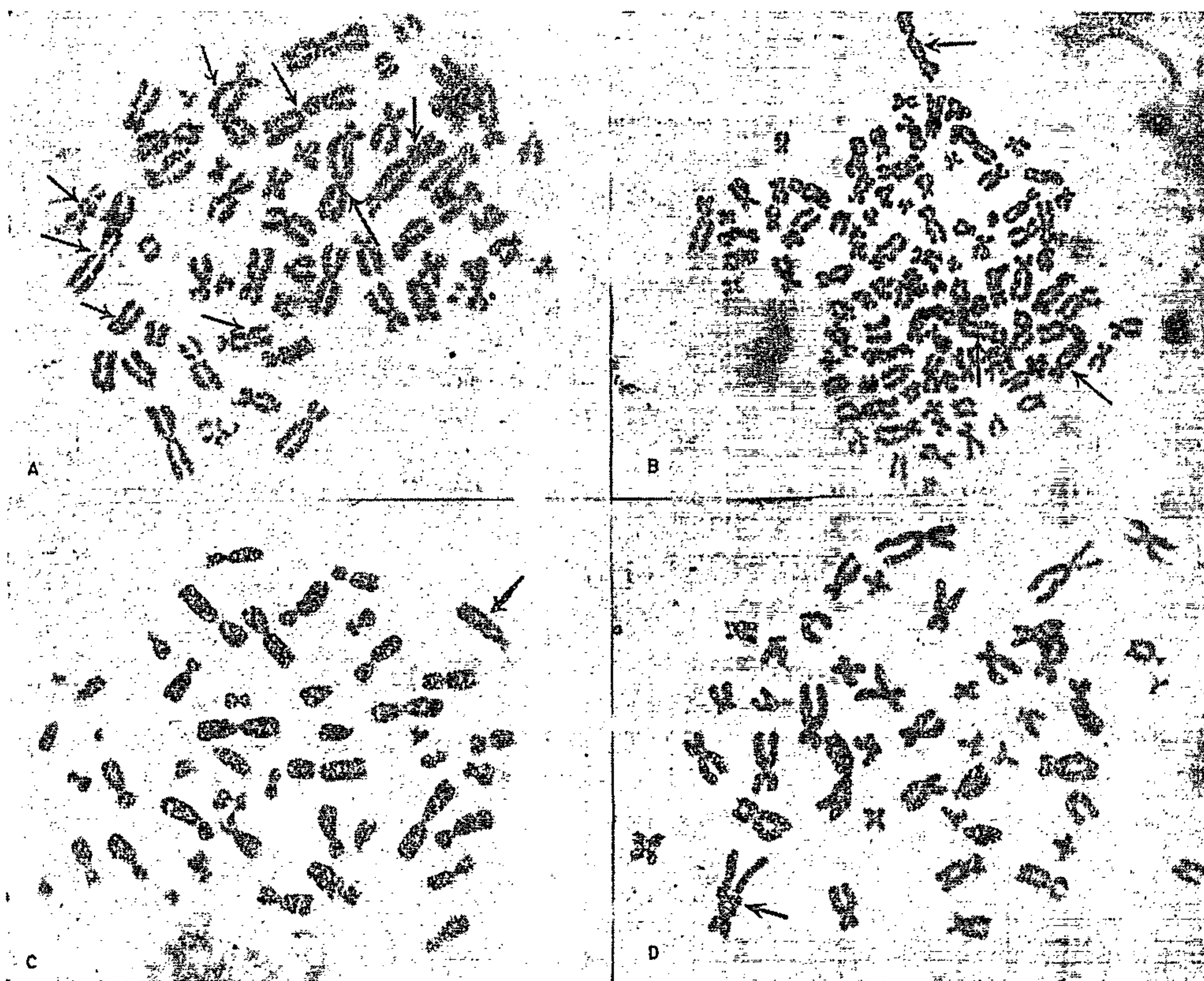


Fig. 2. — Quatre types d'aberrations chromosomiques observés après irradiation.
A, chromosomes dicentriques et fragments acentriques;
B, aneupolyploïdie ($n = 91$) et dicentriques;
C, chromosome de type K_1;
D, chromosome de type K_2.

polyploïdies et les endomitoses. Deux remaniements chromosomiques remarquables : *a.* un grand télocentrique ayant la taille d'un 4-5; *b.* un subtélocentrique plus grand qu'un 1, ont été observés chacun dans huit cellules anormales. Ces chromosomes sont semblables respectivement aux chromosomes K_1 et K_2 décrits par Grouchy, Vallée et Lamy ([11]) dans des cellules cancéreuses (*fig.* 2).

Discussion. — Pour une dose de 100 r, on observe environ 25 % de remaniements chromosomiques graves dans les cellules érythropoïétiques. Cette fréquence atteint près de 80 % pour une dose de 300 r. Le fait que

les cellules médullaires paraissent moins sensibles au rayonnement que les cellules sanguines peut être lié, entre autres hypothèses, aux conditions de culture. par exemple au fait que les cellules sanguines, à l'inverse des cellules médullaires, sont amenées artificiellement (par la phytohémagglutinine) à se reproduire.

La production par rayonnement de chromosomes de type K_1 et K_2 semblables à ceux observés dans des cellules cancéreuses, nous semble remarquable. Les chromosomes dicentriques sont, également, observés aussi bien après rayonnement que dans des cellules cancéreuses [(12), (13)]. Il en est de même de l'aneupolyploïdie [(14), (15)]. Ces faits permettent de penser que le pouvoir carcinogénétique des rayonnements ionisants est lié à la production d'aberrations chromosomiques et que celles-ci sont les véritables causes de la carcinogenèse.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) Travail réalisé avec l'aide de l'Institut National d'Hygiène. Collaboration technique de M. Roubin.

(2) M. A. Bender, *Science*, 126, 1957, p. 974.
(3) M. M. Elkind et H. Sutton, *Nature*, 184, 1959, p. 1293.
(4) J. Lindsten, *Acta Soc. Med. Ypsaliensis*, 64, 1959, p. 9.
(5) E. H. Y. Chu, N. M. Giles et K. Passano, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 47, 1961, p. 830.
(6) J. A. Book, M. Fraccaro, K. Fredga et J. Lindsten, *Acta Gen. Med. Gen.*, 11, 1962, p. 356.
(7) Y. Ohnuki, A. Ava et C. M. Pomerat, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 44, 1961, p. 772.
(8) M. A. Bender et P. C. Gooch, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, 1962, p. 522.
(9) A. G. Bell et D. G. Baker, *Canad. J. Genet. Cytol.*, 4, 1962, p. 340.
(10) J. de Grouchy, M. Lamy et M. Roubin, *Ann. Pédiat.*, 39, 1963, p. 188.
(11) J. de Grouchy, G. Vallée et M. Lamy, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2046.
(12) J. Ruffie, P. Marques et A. M. Mourlan, 1963, (sous presse).
(13) J. de Grouchy, 1963, observation non publiée.
(14) J. de Grouchy et S. Cottin, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 6, 1961, p. 928.
(15) S. Cottin, *Thèse Doctorat-Médecine*, Paris, 1961, p. 88.

(Clinique de Génétique médicale,
Hôpital des Enfants-Malades, 149, *rue de Sèvres, Paris,* 15e).

RADIOBIOLOGIE. — *Mise en évidence d'une radiorésistance de* Saccharomyces cerevisiæ *au cours de la méiose.* Note (*) de M. **Michel Dupin**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La radiosensibilité de *Saccharomyces cerevisiæ* est étudiée après différents temps de séjour en milieu de sporulation. Il est mis en évidence une très grande radiorésistance aux rayons γ, des cellules méiotiques. Par contre, aucune variation de résistance n'a été constatée par irradiation ultraviolette. Les sites atteints par ces deux rayonnements doivent être différents.

Divers facteurs sont susceptibles de modifier la radiorésistance des levures. Le degré de ploïdie [1], la division mitotique [2], la présence de radioprotecteurs tels que la cystéamine [3], entraînent des changements dans la forme des courbes de survie aux radiations ionisantes. Or, si la radiorésistance au cours de la mitose a bien été mise en évidence, l'étude des variations de radiosensibilité au cours de la méiose, autre mode de reproduction des levures, n'a fait l'objet que d'une seule publication [4]. Dans ce travail, effectué entre 0 et 40 kr, les levures subissent le processus de la méiose et montrent à partir de la 14e heure de séjour en milieu de sporulation, une augmentation de la dose létale 50 %. Cette augmentation disparaît à partir de la 22e heure de séjour, avec la formation des asques.

En poursuivant cette étude avec des doses plus élevées, les expériences ci-après mettent en évidence l'apparition sur la courbe de survie d'un plateau, dû à la présence d'une fraction très résistante de la population. Et cette fraction peut être identifiée aux cellules en cours de méiose.

La souche utilisée est une *Saccharomyces cerevisiæ* (5.214) diploïde. Dans une culture non agitée de 24 h à 30°C en milieu de présporulation [5], un inoculum de 5.10^8 levures (10 ml) est prélevé, lavé deux fois par centrifugation, remis en suspension dans 20 ml de milieu de sporulation (noté Sp) [6], et placé sur un agitateur à 28°C.

Les figures A et B représentent les courbes de survie après différents temps de séjour en milieu Sp. Au temps 0 (*fig.* A), la population est en phase de croissance exponentielle et la 2e partie de la courbe de survie donne le degré de résistance des levures en mitose. Au temps 5 h, le pourcentage de cellules résistantes diminue, corrélativement au pourcentage de cellules bourgeonnantes. Au-delà d'une durée de 10 h, les courbes de survie ont un palier très net entre 40 et 140 krad et certaines levures présentent alors un aspect granuleux. Ce palier peut être causé, soit par la présence d'une fraction de population plus résistante, soit par un effet protecteur du milieu. Or le pourcentage de levures très résistantes, qui peut être déduit du niveau d'un de ces plateaux par extrapolation à l'axe des ordonnées, ne peut être relié au pourcentage de levures bourgeon-

nantes (*voir* tableau I), dénombré dans le même temps à la cellule de Malassez. D'autre part, la pente des paliers est beaucoup plus faible que celle de la 2e partie de la courbe de survie au temps 0, qui donne le degré de résistance des levures mitotiques.

TABLEAU I.

Souche 5.214.

Temps de sporulation. (h).	% de cellules bourgeonnantes.	% de cellules très résistantes.	% de cellules sporulées
0	22,6	0	0
5	6	0	0
10	4	0-16	0
17	3,5	26	0
41	1	3	80
65	1	1,5	88
90	1	0,7	93
114	1	0,4	Maximum variable

N. B. — Tous ces pourcentages ont été calculés sur 600 levures environ.

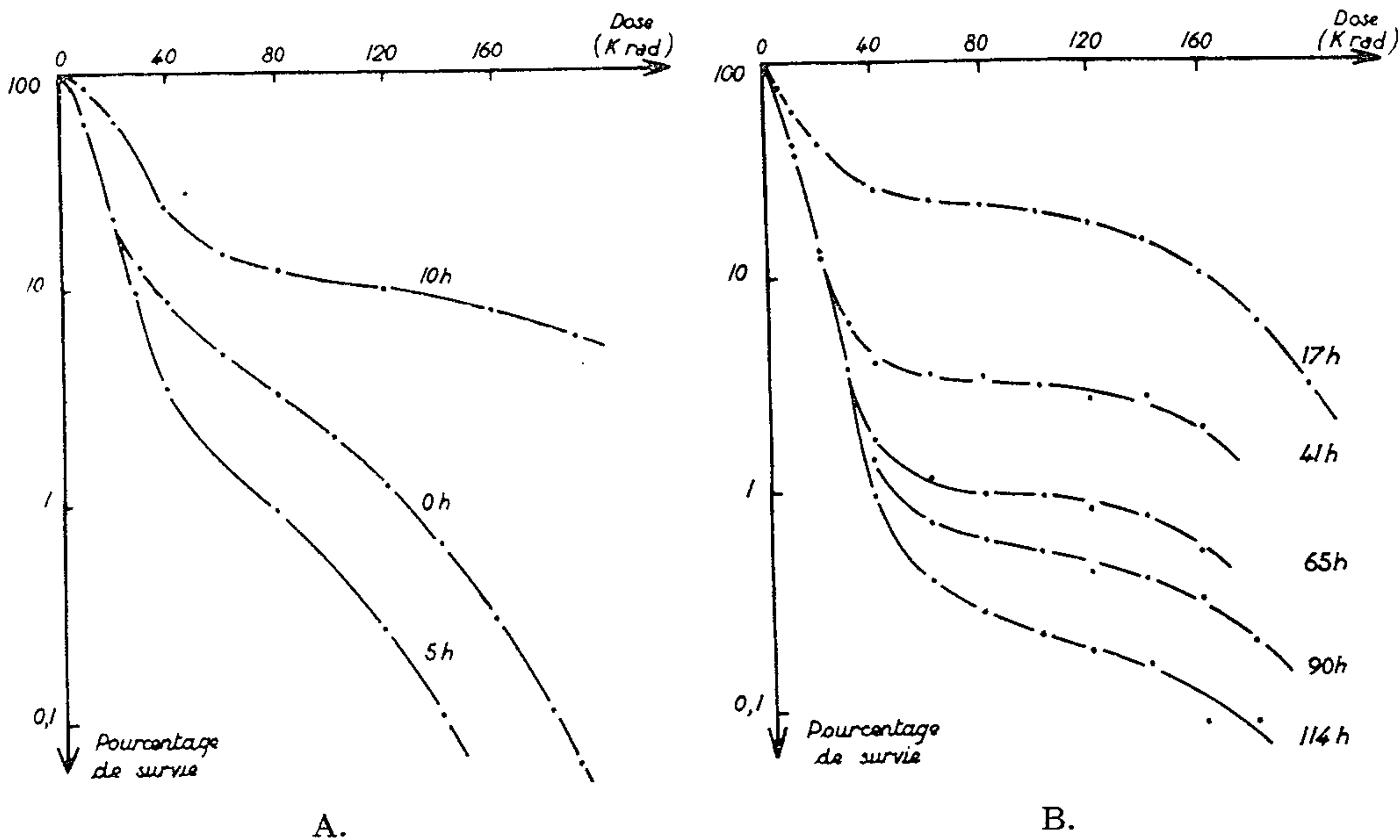


Fig. A et B. — Courbes de survie de *Saccharomyces cerevisiæ* après différents temps de séjour en milieu de sporulation (Sp).

Irradiation par une source de ^{60}Co débitant (avril 1962) 2,28 krad/mn.

Au temps 0, la courbe de survie représente l'inactivation de la population en phase de croissance exponentielle.

Le temps de séjour de 10 h peut être considéré comme un minimum pour l'apparition du palier, car des courbes analogues à la courbe 5 h ont été également obtenues après 10 h de séjour sur milieu Sp.

Le niveau du palier permet d'obtenir par extrapolation à l'axe des ordonnées le pourcentage de cellules très résistantes (*voir* tableau I).

Le changement de forme des courbes de survie au cours de la sporulation est particulier à cette souche ([7]).

Le milieu à l'acétate de potassium ne saurait être mis en cause, car des expériences analogues, effectuées avec un mutant diploïde à déficience respiratoire, qui ne sporule pas, n'engendre aucun palier.

Par contre, une corrélation existe entre le pourcentage de cellules très résistantes et le pourcentage de levures qui ont sporulé 24 h plus tard. La radiorésistance très élevée ne peut donc provenir que des cellules en cours de méiose et le rapport (1/3) entre les deux pourcentages (*voir* tableau I) permet de prévoir que cette radiorésistance dure environ 8 h.

Pour des durées de séjour supérieures à 17 h, le niveau des paliers diminue avec le temps, ce qui implique que certaines levures peuvent encore sporuler 114 h après avoir été mises en milieu Sp. La diminution transitoire de pente, observée sur la première partie de la courbe de survie 17 h ne serait pas due à une augmentation temporaire de la résistance de la totalité de la population, mais à la présence d'une fraction élevée (26 %) de cellules très résistantes.

Des expériences analogues aux précédentes ([7]) faites en irradiant les levures avec des rayons ultraviolets (2 537 Å), permettent de constater que les levures ne présentent aucune résistance particulière à ce rayonnement, au cours de la méiose. La sensibilité de la population est homogène vis-à-vis de l'action létale des rayons ultraviolets.

Enfin, une préirradiation ultraviolette induisant 99,8 % de mortalité dans une population en cours de méiose, laisse intacte l'aptitude des levures méiotiques survivantes à résister aux rayons γ, et ne change pas la forme des courbes de survie. Aucune interaction n'a pu être constatée, non plus, en intervertissant l'ordre des irradiations. Les sites atteints doivent être différents.

En conclusion, les levures en cours de méiose présentent une résistance très importante aux rayons γ. Aucune résistance particulière, par contre, n'est observée par irradiation ultraviolette. Les sites atteints par les rayons γ et les rayons ultraviolets doivent donc être distincts.

(*) Séance du 24 juin 1963.

([1]) R. LATARJET et B. EPHRUSSI, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 306.

([2]) C. A. BEAM et coll., *Arch. Biochem. and Bioph.*, 49, 1954, p. 110-122.

([3]) T. H. WOOD, *Rad. Res.*, suppl. 1, 1959, p. 332-336.

([4]) G. E. MAGNI, *Il contributo italiano alla II Conferenza di Ginevra*, 1959, A/Conf., 15/*p*/1392, Sessione D 10.

([5]) MAC CLARY et coll., *J. Bacter.*, 78, 1959, p. 362-368.

([6]) Milieu Sp : Acétate de potassium anhydre, 9,8 g; glucose, 1 g; $MgSO_4$, 345 mg; NaCl, 770 mg; eau q. s. p. 1 l.

([7]) M. DUPIN, *Thèse de 3e cycle (Biol. Phys. Chim.)*, Faculté des Sciences, Orsay, soutenue le 24 avril 1963.

(Station de Technologie végétale,
Institut National de la Recherche Agronomique,
Versailles, Seine-et-Oise.)

BIOCHIMIE. — *Comportement fermentatif de* Salmonella paratyphi *A à l'égard des antipodes optiques de l'arabinose.* Note (*) de MM. **Jacques Nicolle** et **Pierre Nicolle** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Salmonella typhi ne possède pas les enzymes lui permettant d'utiliser l'isomère non naturel du xylose, même lorsqu'elle est capable de décomposer l'isomère naturel. *S. paratyphi* A, au contraire, peut faire fermenter les isomères de l'arabinose, qui tous les deux sont rencontrés dans la nature, le L (+) plus fréquemment que le D (—).

Dans un travail antérieur (2), nous avons montré que sur 892 souches de *Salmonella typhi* de provenance variée et appartenant à de nombreux lysotypes, ainsi qu'aux groupes de souches non lysotypables, 695 avaient fait fermenter le D (+)-xylose, isomère naturel et que 197 ne l'avaient pas attaqué dans les délais fixés par Kristensen (3), c'est-à-dire en moins de 3 jours, tandis qu'aucune de ces 892 souches n'avaient exercé la moindre action sur le L (—)-xylose, qu'on ne trouve pas dans la nature.

Nous en avions conclu que le bacille typhique, même lorsqu'il fait fermenter l'isomère naturel du xylose, ne possède pas l'équipement enzymatique nécessaire pour l'utilisation de l'isomère non naturel.

Nous nous sommes demandés s'il n'en serait pas de même pour une autre espèce bactérienne, *Salmonella paratyphi* A, mise en présence des isomères d'un autre pentose, l'arabinose, dont l'un est fréquent dans la nature, le L (+)-arabinose et l'autre, le D (—)-arabinose, plus rare, mais non inexistant comme l'est le L (—)-xylose.

On sait, d'après Kauffmann (4), que l'espèce *S. paratyphi* A est caractérisée du point de vue fermentatif par son activité sur le L (+)-arabinose et son incapacité à décomposer le D (+)-xylose.

Matériel et techniques. — Nous avons eu à notre disposition une collection de 317 souches de *S. paratyphi* A de toutes provenances (5). Pour l'étude du pouvoir fermentaire de ces souches, nous avons utilisé deux milieux de culture : 1° une eau peptonée (peptone Vaillant 5 B : 30 g; NaCl : 6 g; eau : 1000 ml; pH 7,4) additionnée de 5 g de l'ose à étudier et de quelques gouttes d'une solution de bleu de bromothymol. Lorsque le sucre était utilisé, le milieu virait du bleu au jaune; 2° un milieu synthétique minimal (6) dans lequel l'utilisation du glucide, seule source de carbone, se traduisait par une augmentation de la densité optique qu'on mesurait au moyen du spectrophotomètre « de Coleman » (modèle 6 A Junior). Les lectures étaient faites dans le vert (5 300 Å). La lysotypie des souches de *S. paratyphi* A a été faite par la méthode de Banker (7).

Résultats obtenus avec la technique du virage. — *a. Utilisation du* L (+)-*arabinose.* — Toutes les souches étudiées (317) se sont comportées normalement, c'est-à-dire qu'elles ont fait fermenter le L (+)-arabinose et non le D (+)-xylose.

b. Utilisation du D (—)*-arabinose.* — Sur 264 souches provenant de divers pays d'Europe (28), d'Afrique (168), d'Asie (52), d'Amérique (5) et d'origine inconnue (11), 65 ont fait fermenter le D (—)-arabinose en moins de 9 jours (24,6 %).

Les délais d'apparition du virage, les provenances des souches ayant utilisé le D (—)-arabinose et leurs lysotypes, figurent sur le tableau I.

TABLEAU I.

Souches ayant fait virer au jaune le bleu de bromothymol avant le 9e *jour.*

Jours du virage.	Nombre de souches.	Pourcentage de souches positives.	Provenance des souches.	Nombre de souches de chaque provenance.	Lysotypie des souches positives. Lysotypes.	Nombre de souches.
4^e^	6	2,27	Afrique du Nord	5	1	6
			Turquie	1	1	
5^e^	9	3,40	Afrique du Nord	6	1	5
					2	1
			Sénégal	1	1	1
			France	1	1	1
			Collection	1	1	1
6^e^	13	4,92	Afrique du Nord	10	1	9
					4	1
			Turquie	2	1	2
			Vietnam	1	1	1
7^e^	18	6,81	Afrique du Nord	14	1	12
					2	2
			Turquie	3	1	3
			France	1	1	1
8^e^	19	7,19	Afrique du Nord	12	1	12
			Turquie	1	1	1
			France	4	1	4
			Vietnam	1	1	1
			Belgique	1	1	1
	65	24,59				

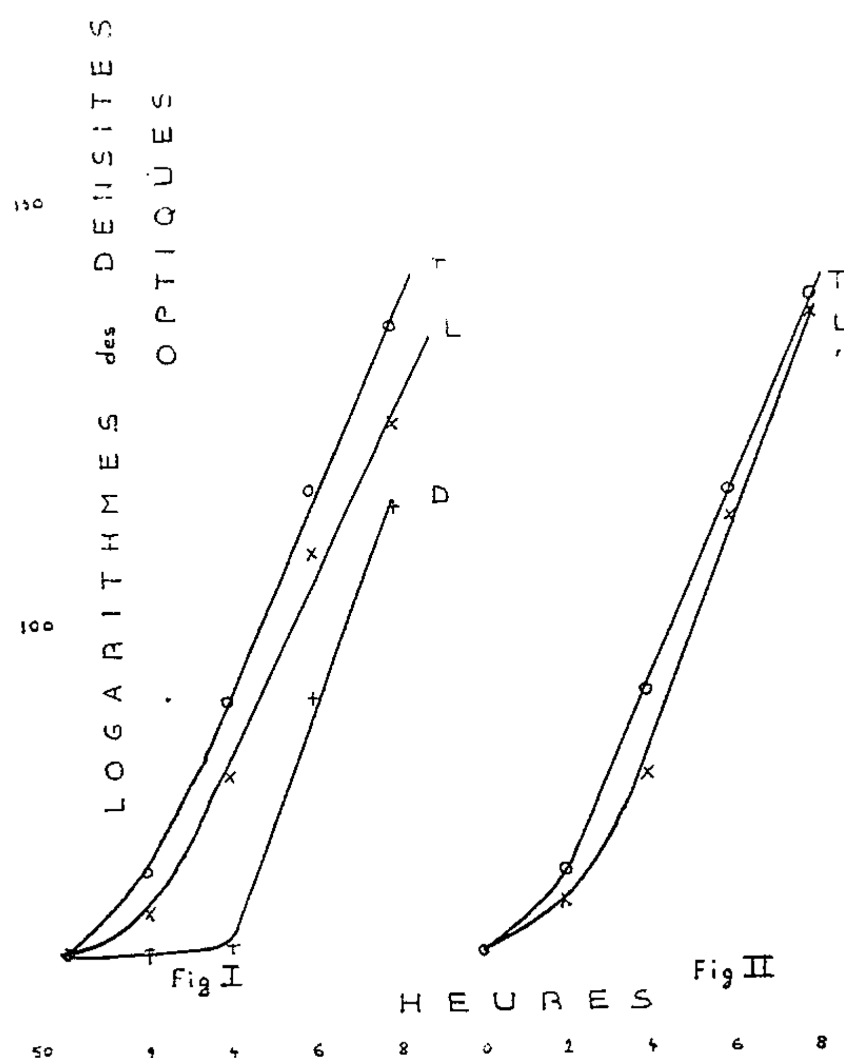
En conclusion, sur les 264 souches, 65 ont utilisé l'isomère D (—)-arabinose entre 4 et 8 jours. Aucune relation n'est apparue entre cette action fermentative d'une part, et d'autre part, les origines géographiques et les lysotypes des souches.

1. *Accélération du processus fermentatif aux dépens du* D (—)*-arabinose par adaptation des souches à ce substrat.* — Dix souches ayant fait fermenter le D (—)-arabinose entre 4 et 9 jours ont été repiquées quotidiennement en eau peptonée additionnée de cet isomère. Au cours de cette opération, on a constaté que la réaction devenait plus rapide. Des isolements ont été effectués alors sur gélose. Dans presque tous les cas, les subcultures des

colonies isolées produisaient un virage complet en moins de 3 jours, parfois même en 24 h.

2. *Insuccès dans la tentative de désadaptation au* D (—)-*arabinose des cultures*. — Malgré de nombreux repiquages en eau peptonée ou gélosée ordinaire, les subcultures de ces colonies adaptées ont gardé leur propriété de faire fermenter le D (—)-arabinose en moins de 3 jours.

L'accélération du processus fermentatif n'est donc pas due à une simple adaptation phénotypique des germes au glucide.



3. *La technique de la croissance en milieu synthétique*. — La croissance d'une souche non adaptée au D (—)-arabinose est plus rapide et plus importante en présence du L (+)-arabinose (*fig.* 1, courbe L) qu'en présence du D (—)-arabinose (*fig.* 1, courbe D).

Après adaptation au D (—)-arabinose, même après 15 repiquages sur gélose ordinaire (*fig.* 2), les courbes des cultures en présence des deux antipodes sont confondues et elles se rapprochent de la courbe témoin obtenue par la mesure de la croissance en présence du D (+)-glucose.

(*) Séance du 24 juin 1963.
(1) Avec la collaboration technique de Mlles Danielle Lamblin et Josette Walle.
(2) P. NICOLLE, J. NICOLLE et G. DIVERNEAU, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 101, 1961, p. 211.
(3) M. KRISTENSEN, *J. Hyg.*, Cambridge, 38, 1938, p. 688.
(4) F. KAUFFMANN, *Enterobacteriaceæ*, Ejnar Munksgaard Publ., Copenhague, 1954.
(5) La plupart de ces souches nous ont été fournies par le Docteur L. Le Minor.
(6) A. LWOFF, F. NITTI et Mme TRÉFOUËL, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 67, 1941, p. 177.
(7) D. D. BANKER, *Nature*, London, 175, 1955, p. 309.

(*Laboratoire de Biochimie des isomères, Hautes-Études, Collège de France* et *Service des Bactériophages, Institut Pasteur*.)

BIOCHIMIE QUANTIQUE. — *Aspects de la structure électronique de nouveaux types de composés cancérogènes aromatiques.* Note (*) de Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des travaux récents ont montré l'existence d'activité cancérogène dans deux groupes nouveaux de composés aromatiques :

1° Certains hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes comme le benzo-(*j*)-fluoranthène et le benzo-(*b*)-fluoranthène (1).

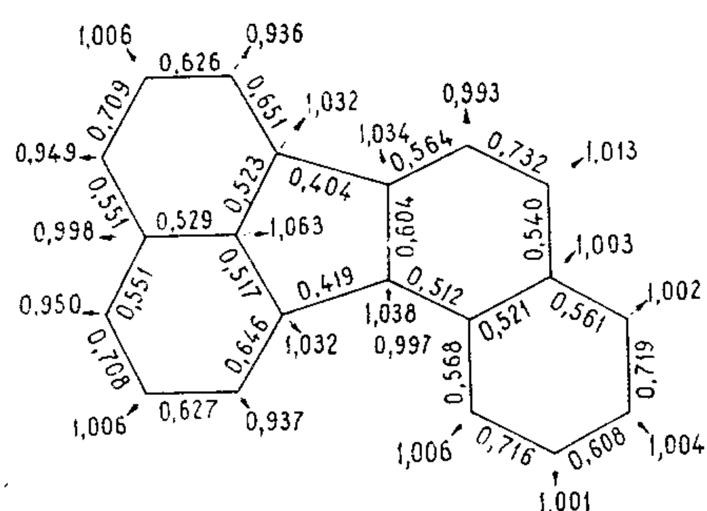
1° La tricycloquinazoline et ses dérivés, abondamment étudiés par un groupe de chercheurs anglais (2).

Le tableau et la figure présentent les résultats de l'évaluation par la méthode des orbitales moléculaires dans l'approximation de Hückel (3) de certaines caractéristiques électroniques de ces molécules susceptibles de jouer un rôle dans l'origine de leur pouvoir cancérogène (4). Y figurent également les résultats de calculs pour le benzo-(*k*)-fluoranthène et le benzo-(*m*, *n*, *o*)-fluoranthène, que les mêmes études ont indiqué comme étant inactifs, ainsi que pour le benzodéhydro-15.16-cholanthrène que des études antérieures indiquent comme étant peut-être actif. Les caractéristiques de la structure électronique de certains autres hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes inactifs (acénaphtylène, fluoranthène, dibiphénylène-éthylène, etc.) ont déjà été évaluées précédemment [(4), (5)].

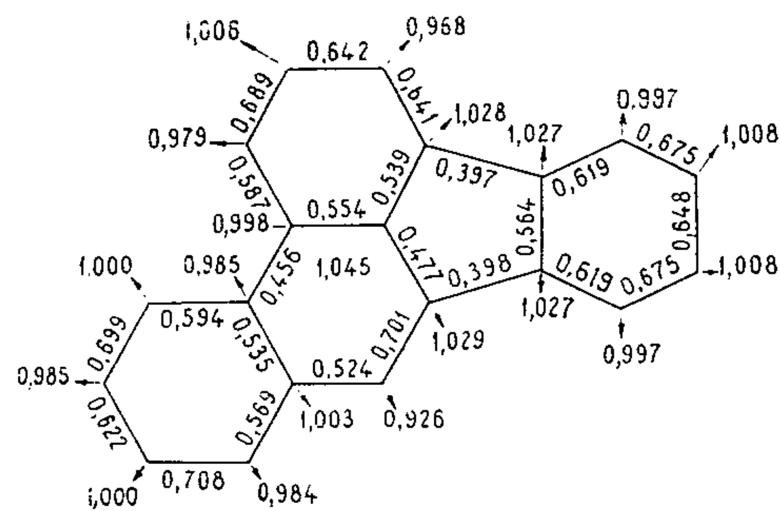
La discussion de ces résultats en relation avec le problème de l'activité cancérogène de ces molécules sera présentée dans une publication séparée. Nous voudrions ici signaler simplement le cas du benzo-(*m*, *n*, *o*)-fluoranthène, particulièrement intéressant en relation avec l'activité cancérozène du benzo-3.4-phénanthrène. En effet, l'absence d'activité cancérogène dans le benzo-(*m*, *n*, *o*)-fluoranthène, pratiquement plan (6), confirme notre hypothèse antérieure (4) attribuant le pouvoir cancérogène du benzo-3.4-phénanthrène, exceptionnellement, à sa non-planéité [non-planéité définitivement confirmée récemment (7)] ayant pour effet l'augmentation de la réactivité de ses régions K [augmentation confirmée également par l'expérience (8)].

Caractéristiques énergétiques.

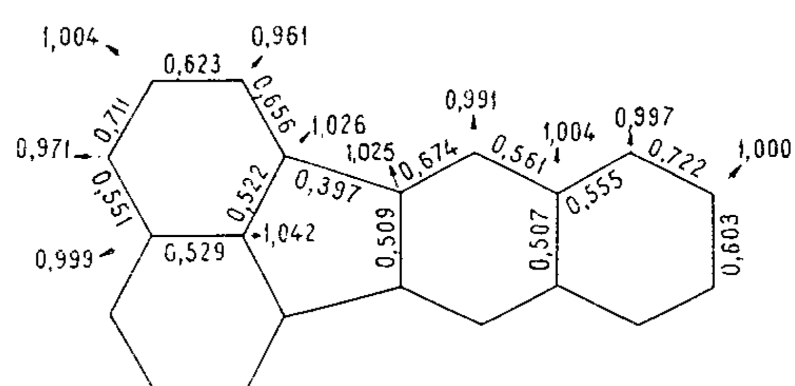
Composé.	Énergie de résonance (en β).	Énergie de la plus haute orbitale occupée.	Énergie de la plus basse orbitale libre
Benzo-(*j*)-fluoranthène	8,212	0,525	—0,316
Benzo-(*b*)-fluoranthène	8,263	0,602	—0,377
Benzo-(*k*)-fluoranthène	8,186	0,459	—0,401
Benzo-(*m*, *n*, *o*)-fluoranthène	7,605	0,618	—0,378
Benzdéhydro-15.16-cholanthrène	9,947	0,483	—0,275
Tricycloquinazoline	10,221	0,256	—0,607



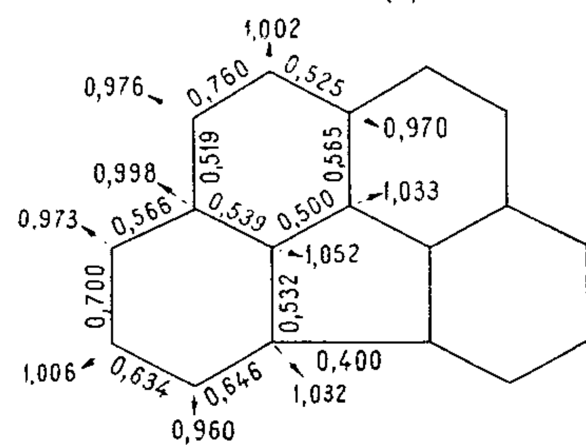
Benzo (j) fluoranthène



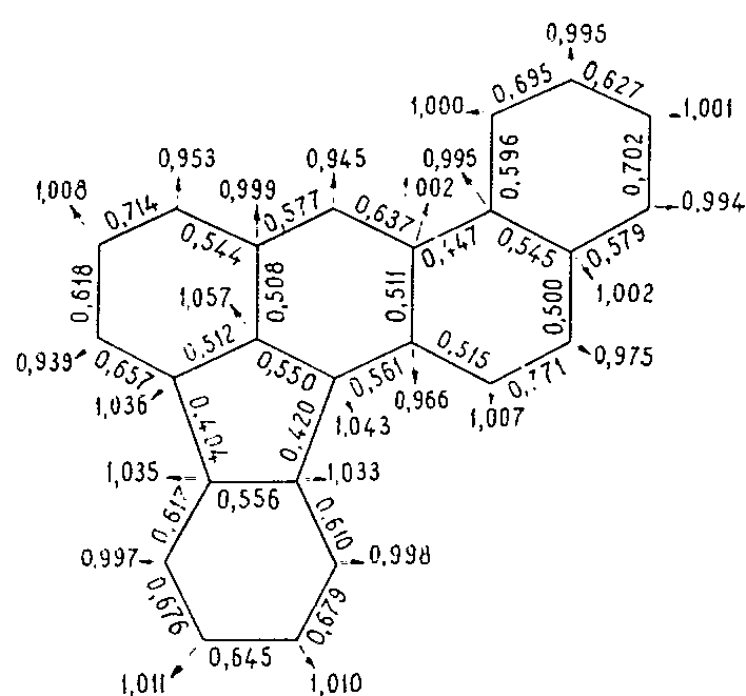
Benzo (b) fluoranthène



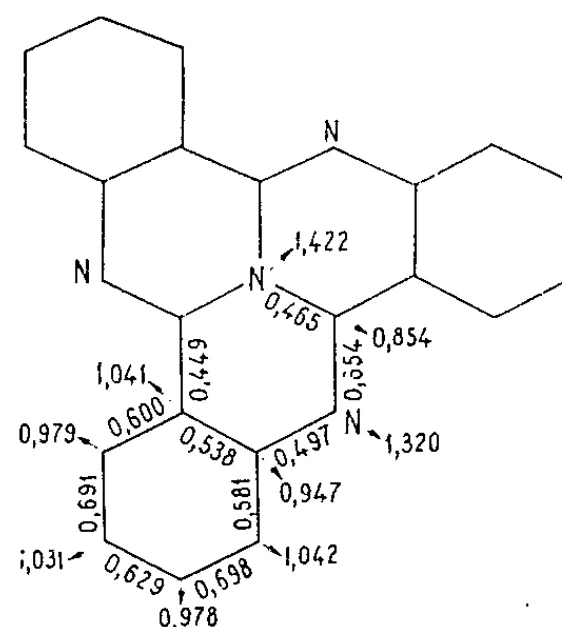
Benzo (k) fluoranthène



Benzo (m,n,o) fluoranthène



Benzdéhydro-15,16-cholanthrène



Tricycloquinazoline

Distribution des charges électriques et des indices de liaison.

Ce travail a bénéficié de la Subvention 61-FR-134 de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Comité Cancer et Lucémie).

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) E. L. WYNDER et HOFFMAN, *Cancer*, 12, 1959, p. 1194.

(2) R. W. BALDWIN, G. J. CUNNIGHAM et M. W. PARTRIDGE, *Brit. J. Cancer*, 13, 1959, p. 94; R. W. BALDWIN, G. J. CUNNINGHAM, M. W. PARTRIDGE et H. J. VIPOND, *Ibid.*, 16, 1962, p. 276.

(3) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Quantum Biochemistry*, Wiley's Interscience Division, New-York, 1963.

(4) A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955.

(5) A. PULLMAN, B. PULLMAN, E. D. BERGMANN, G. BERTHIER, E. FISCHER, Y. HIRSHBERG et J. PONTIS, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 359.

(6) H. W. W. EHRLICH et C. A. BEEVERS, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 602.

(7) F. L. HIRSCHFELD, S. SANDLER et G. M. T. SCHMIDT, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2108.

(8) M. LEVY, M. S. NEWMAN et M. SZWARC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4225.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

BIOCHIMIE QUANTIQUE. — *Sur l'incorporation des bases puriques dans les analogues de la vitamine* B_{12}. Note (*) de MM. **Alain Veillard** et **Bernard Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le groupe 5.6-diméthylbenzimidazole (5.6-DMB) de la vitamine B_{12} peut être remplacé par le benzimidazole ou par certains de ses dérivés, ainsi que par des bases puriques, conduisant alors aux analogues naturels ou synthétiques de la vitamine B_{12} [(1), (2)]. Toutefois, tandis que la plupart des dérivés du benzimidazole peuvent être incorporés, certaines bases puriques seulement, parmi celles qui jouent un rôle biochimique important, sont susceptibles de remplacer le 5.6-DMB. Aucune explication n'a, à notre connaissance, été avancée à l'heure actuelle pour rendre compte de ces différences de comportement entre les diverses purines. Nous avons recherché si leur origine ne se trouvait pas dans certaines caractéristiques énergétiques ou électroniques de ces molécules.

La structure de la pseudo-vitamine B_{12} (analogue de la vitamine B_{12} dans lequel la molécule de 5.6-DMB est remplacée par une molécule d'adénine) présente une caractéristique remarquable (2) : des considérations stéréochimiques basées sur la cristallographie de rayons X et confirmées ultérieurement par des méthodes chimiques ont montré que la liaison adénine-ribose se fait par l'intermédiaire de l'atome N_7 (*fig.* 1), au lieu de l'atome N_9 dans l'acide adénylique habituel.

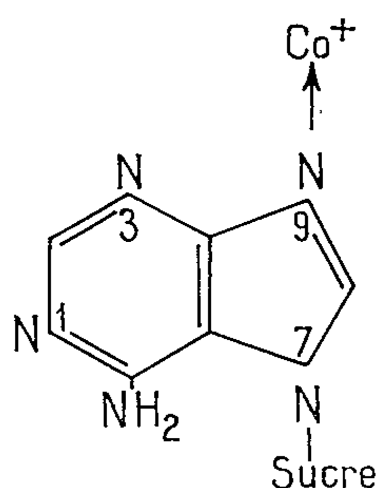


Fig. 1.

On en a rapproché [(1), (2)] le fait que l'adénosine et l'acide adénylique ne sont pas utilisés pour la synthèse de la pseudo-vitamine B_{12}, probablement par suite de la différence des configurations.

L'étude de l'analogue dans lequel le 5.6-DMB est remplacé par une molécule de purine (3) a révélé une structure semblable. En l'absence d'autres renseignements expérimentaux, il paraît légitime de considérer ce phénomène comme général. L'incorporation des bases puriques compor-

terait donc le passage de la forme tautomère I prédominante dans la base libre ([4]) à la forme tautomère II, présente dans les analogues.

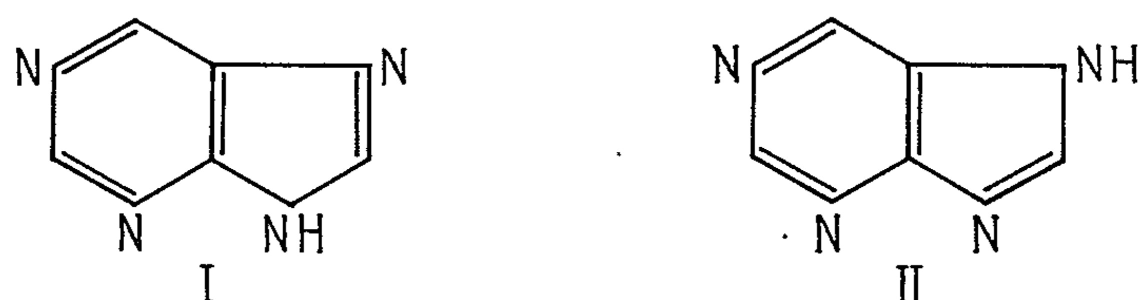


Fig. 2.

La possibilité d'incorporation d'une base purique pourrait alors être liée à la facilité de conversion de la forme I en la forme II, donc à la différence de leurs stabilités ([5]). Le système de liaisons σ étant le même dans les deux formes, la différence des stabilités est représentée par la différence des énergies de résonance pour le système d'électrons π. Cette quantité $\Delta E = E_{res}(I) - E_{res}(II)$ a été calculée par la méthode L. C. A. O.-M. O. dans l'approximation de Hückel ([4]). Les résultats sont présentés dans le tableau I, où est aussi signalée la possibilité d'incorporation des composés envisagés.

TABLEAU I.

Composé.	ΔE(*).	Possibilité d'incorporation dans la vitamine B_{12}.
Purine	0,003	+
2-hydroxypurine	0,005	+
6-méthylthiopurine	0,009	+
Adénine	0,010	+
Isoguanine	0,011	+
2.8-dichloroadénine	0,011	+
2.6-diaminopurine	0,013	+
6-mercaptopurine	0,013	—
2-méthylthioadénine	0,016	+
Hypoxanthine	0,019	—
Xanthine	0,020	—
8-azaadénine	0,022	+
Guanine	0,024	—
8-azahypoxanthine	0,033	—
8-azaguanine	0,044	—

(*) En unité β (intégrale d'échange de la méthode des orbitales moléculaires).

Les résultats paraissent indiquer l'existence d'une certaine corrélation entre la différence des énergies de résonance pour les formes I et II et l'aptitude à former des analogues. Cette corrélation appelle un certain nombre de remarques :

1° Nous avons exclu de cette étude certains composés tels que la 6-acétamidopurine (non incorporé et pour lequel la différence des énergies de résonance est de 0,008 β) : en effet les dimensions des substituants

extracycliques peuvent dans ces cas empêcher la formation de l'analogue pour des raisons stériques. Un tel effet des dimensions a été effectivement observé pour certaines activités biologiques (par exemple stimulation de la germination des graines) des dérivés de l'adénine portant des substituants volumineux en position 6 ([6]).

2° Deux composés, la 6-mercaptopurine et la 8-azaadénine, échappent à la corrélation. Il n'est pas exclu que le caractère approché des paramètres utilisés pour l'atome de soufre dans la méthode de Hückel conduit peut-être à sous-estimer la valeur de ΔE pour la 6-mercaptopurine. D'autre part, la 8-azaadénine était également le seul composé qui échappait à la corrélation entre l'activité antitumorale et la force basique des antimétabolites des bases puriques ([7]).

A l'appui de la thèse présentée ici on peut signaler aussi qu'on a pu obtenir ([8]) par désamination de la pseudovitamine B_{12} un analogue contenant l'hypoxanthine, le facteur G, qu'il n'a cependant pas été possible de préparer par biosynthèse à partir de la base libre. Ceci paraît confirmer que, pour l'hypoxanthine, l'impossibilité d'incorporation n'est pas liée à des facteurs stériques ou aux caractéristiques électroniques de la base (charges atomiques, basicités, etc.) mais bien à la difficulté de passage de la forme I à la forme II. D'autre part, Reddy et coll. ([9]) ont obtenu par action de l'anhydride acétique sur la purine deux dérivés acétylés dans le rapport 55/45, correspondant respectivement à l'acétylation de la position N_7 et de la position N_9. Ce résultat est en bon accord avec la très faible valeur de ΔE pour la purine.

Ce travail, outre les subventions françaises, a bénéficié de la Subvention CY-3073 du Public Heath service.

(*) Séance du 24 juin 1963.

([1]) E. Lester Smith, *Vitamin* B_{12}, Methuen, Londres, 1960, p. 81 et suiv.
([2]) S. K. Kon et J. Pawelkiewicz, *Vitamin Metabolism*, Pergamon Press, Londres, 1960, p. 115 et suiv.
([3]) K. Bernhauer, O. Müller et G. Müller, *Biochem. Z.*, 335, 1961, p. 37.
([4]) B. Pullman et A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, Wiley's Interscience Division, New-York, 1963, p. 205.
([5]) A. Pullman et B. Pullman, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris, 1952, p. 246.
([6]) C. G. Skinner, J. R. Claybroock, F. D. Talbert et W. Shive, *Arch. Biochem. Biophys.*, 65, 1956, p. 567.
([7]) T. Nakajima et B. Pullman, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1502.
([8]) *Cf.* ([2]), p. 124.
([9]) G. S. Reddy, L. Mandell et J. H. Goldstein, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1414.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Nécessité du chlore dans la nutrition de* Spirodela polyrhiza *cultivé en conditions partiellement hétérotrophes.* Note (*) de M. **Georges Martin**, présentée par M. Robert Courrier.

Les besoins en chlore de *Spirodela polyrhiza* cultivé en conditions hétérotrophes sont du même ordre de grandeur qu'en conditions autotrophes; la nécessité du Cl^- n'est donc pas liée exclusivement à la photosynthèse des glucides.

La nutrition des Lemnacées sur des milieux exclusivement minéraux exige la présence d'une quantité suffisante de chlorures [(1), (2)]. L'élément Cl est également indispensable lorsque l'azote est apporté sous la forme d'asparagine; les besoins quantitatifs en Cl^- sont alors au moins aussi élevés que sur le milieu nitraté (3).

Compte tenu du rôle attribué au chlore dans la réaction de Hill [(4), (5), (6)] et dans la phosphorylation photosynthétique (7), il apparaissait probable que les besoins en Cl^- soient moins élevés lorsque la nutrition carbonée est assurée par un composé organique. En fait, les résultats de Eyster (8) suggéraient que les besoins en Cl^- de *Chlorella pyrenoidosa* sont beaucoup plus élevés dans les conditions autotrophes qu'en conditions hétérotrophes sur milieu glucosé.

Au cours du présent travail, on s'est proposé de vérifier les résultats de cet auteur en utilisant *Spirodela polyrhiza* et des milieux de culture soigneusement purifiés en halogènes.

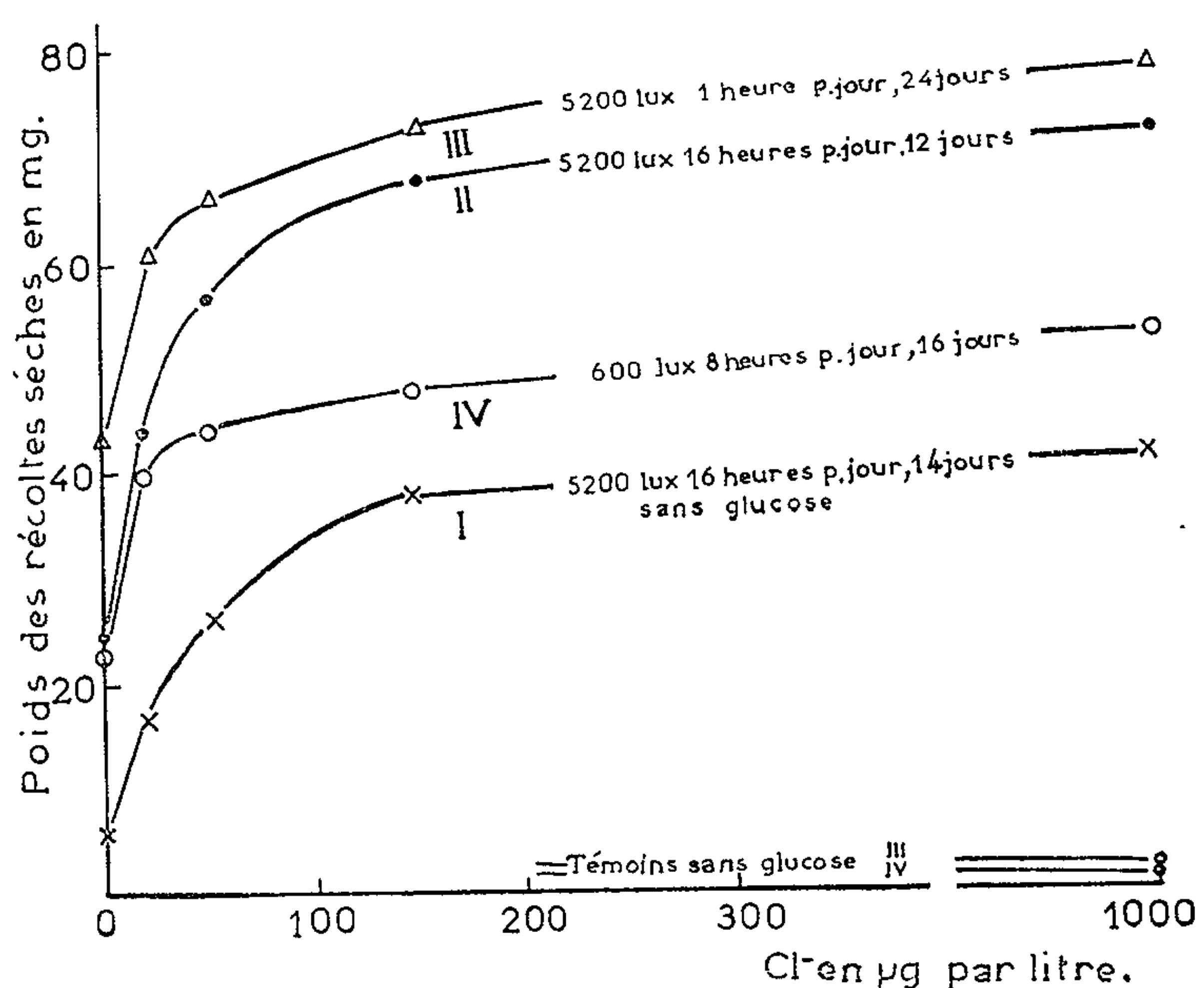
Les plantes sont cultivées sur le milieu minéral de base précédemment décrit (2) renfermant du nitrate de sodium (2.10^{-3} M), de l'asparagine (5.10^{-3} M) et du glucose (10 g/l) (11).

Les milieux ont subi un complément de purification biologique. Dans ce but, ils ont été ensemencés après stérilisation par des frondes de *S. polyrhiza* partiellement carencées en Cl^-. Après une quinzaine de jours sous un éclairement de 5 200 lx, la culture abondante accusait des symptômes intenses de carence en chlore (2). Les milieux étaient alors séparés et distribués dans des fioles coniques de 150 ml, puis additionnés de Cl^- (NaCl) en quantités variées, et stérilisés. La méthode de culture a été déjà décrite (2). Afin d'assurer une croissance assez rapide sur les milieux glucosés, on a dû soumettre les cultures à des éclairements réduits [(9), (10)] en intensité (600 lx) ou en durée (1 h par jour) et toujours insuffisants pour assurer la croissance dans les conditions hétérotrophes.

Les besoins en Cl^- ont été comparés dans ces conditions et dans les conditions d'éclairement normales (5 200 lx, 16 h par jour), avec et sans glucose. Ces besoins ont été estimés d'après les courbes de poids de récolte en fonction de la teneur en Cl^- du milieu et en recherchant sur ces courbes les concentrations en Cl^- (en microgrammes par litre) conduisant dans

chacun des cas à 80 % du maximum accessible. On s'est également référé aux symptômes visuels de carence.

1. *Éclairement :* 5 200 lx, 16 h *par jour.* — En absence de glucoses lorsque le Cl^- est omis, les symptômes visuels de carence sont très accentués [2]; le poids de la récolte s'abaisse à 18 % du maximum accessible. Les 80 % de ce maximum correspondent à 90 µg de Cl^- (courbe I). En présence de glucose (courbe II), la croissance est plus rapide. Lorsque Cl^- est omis, la carence est moins accusée, et le poids de la récolte s'abaisse à 35 % du maximum accessible. Il faut ajouter environ 50 µg de Cl^- pour obtenir 80 % de celui-ci.



Poids des récoltes sèches de *Spirodela polyrhiza* en fonction de la teneur en Cl^- du milieu, dans différentes conditions d'éclairement.

2. *Éclairement :* 5 200 lx, 1 h *par jour.* — En absence de glucose, la croissance est nulle. En présence de glucose, la croissance est relativement lente, les frondes ont une pigmentation jaune pâle. L'omission de Cl^- conduit au nanisme et restreint le poids de la récolte à 55 % du maximum accessible. Il faut environ 30 µg de Cl^- pour obtenir 80 % de celui-ci (courbe III).

3. *Éclairement :* 600 lx, 8 h *par jour.* — En absence de glucose, la croissance est nulle. En présence de glucose, la croissance est relativement lente et les frondes ont une pigmentation vert pâle. L'omission de Cl^- conduit au nanisme des frondes et restreint le poids de récolte à 43 % du maximum accessible. Il faut environ 30 µg de Cl^- pour obtenir 80 % de celui-ci (courbe IV).

Des résultats analogues sont obtenus avec un éclairement de 140 lx pendant 8 h par jour, en présence de *kinétine* qui est alors indispensable à la croissance [10].

D'après les nombres donnés, les besoins en Cl^- paraissent plus faibles lorsque du glucose est ajouté au milieu; mais ils sont probablement alors sous-estimés en raison des impuretés apportées par le glucose, en dépit de la purification biologique des milieux.

Dans un travail antérieur [2], il a été montré que sur des milieux exclusivement minéraux, les besoins en chlore de *S. polyrhiza* sont plus élevés que ceux de *Lemna minor* et de *L. perpusilla*. Dans des conditions pratiquement hétérotrophes, les besoins en chlore de *Spirodela* restent supérieurs à ceux des *Lemna* cultivés en conditions autotrophes.

Les résultats montrent que le chlore reste indispensable à la nutrition de *Spirodela*, à des concentrations relativement élevées, lorsque le glucose est présent dans le milieu de culture et la lumière insuffisante pour assurer la croissance photosynthétique. Il est donc évident que les besoins en chlore ne sont pas exclusivement liés à la photosynthèse des glucides.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) G. MARTIN et J. LAVOLLAY, *Experientia*, 14, 1958, p. 333.
(2) G. MARTIN, *Plant and Soil*, 18, 1963, p. 258.
(3) G. MARTIN, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 9, 1963 (sous presse).
(4) O. WARBURG et W. LUTTGENS, *Biochimiya*, 11, 1946, p. 303.
(5) D. I. ARNON et F. R. WHATLEY, *Science*, 110, 1949, p. 554.
(6) P. R. GORHAM et K. A. CLENDENNING, *Arch. Biochem. Biophys.* (U. S. A.), 37, 1952, p. 199.
(7) M. LOSADA, F. R. WHATLEY et D. I. ARNON, *Nature* (G. B.), 190, 1961, p. 606.
(8) C. EYSTER, *Nature* (G. B.), 181, 1958, p. 1141.
(9) P. R. GORHAM, *Can. J. Res.*, C, 28, 1950, p. 356.
(10) W. HILLMAN, *Science*, 126, 1957, p. 165.
(11) Les constituants minéraux de ce milieu sont purifiés par l'acide nitrique [(1), (2)] et les constituants organiques par recristallisation.

(Laboratoire de Chimie agricole et biologique du Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.)

HISTOCHIMIE. — *Action du méthanol-chloroforme sur les liposomes des cellules cortico-surrénales.* Note (*) de M. **Simon Idelman**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Étude au microscope électronique de l'action d'un solvant des lipides. A l'aide d'un mélange méthanol-chloroforme, nous avons obtenu la dissolution des liposomes du cortex surrénalien chez le Rat. Cette méthode n'entraîne pas d'altérations importantes de l'infrastructure cellulaire.

Bien que probable, la nature lipidique des formations désignées sous le nom de « liposomes » n'a jamais été démontrée à l'échelle infrastructurale.

Nous avons essayé de donner cette démonstration sur un matériel qui fait l'objet de nos recherches actuelles : le cortex surrénal du Rat. En microscopie électronique, on appelle communément « liposome » des corps très fortement osmiophiles (bien que de faible densité aux électrons), homogènes ou vacuolaires, dont la forme est généralement sphérique, mais parfois dentelée et irrégulière. Les liposomes sont particulièrement nombreux dans les cellules qui synthétisent des stéroïdes. Leur interprétation pose de multiples problèmes : correspondance avec les « liposomes » décelés en microscopie photonique, nature chimique, place dans la synthèse des stéroïdes, mode de formation et processus d'utilisation par la cellule.

Dans la surrénale, la correspondance entre les inclusions lipidiques en microscopie photonique et les liposomes paraît évidente. Leur répartition ne suit pourtant pas un parallélisme absolu. Nous n'avons pas encore vu, à l'échelle infrastructurale, l'équivalent de la zone « soudanophobe ». Par ailleurs, la fasciculée externe est beaucoup plus chargée en liposomes que la glomérulaire, alors que l'observation par le microscope ordinaire montre une répartition inverse des inclusions lipidiques. Enfin, les petits liposomes ne peuvent être mis en évidence qu'au microscope électronique.

Ces considérations nous ont conduit à rechercher une technique d'extraction des lipides qui assure une conservation satisfaisante des infrastructures cellulaires.

La fixation est faite dans le mélange formol-acroléine pour éviter, dans la mesure du possible, toute réaction chimique avec des lipides [(1) à (4)]. La pièce est prélevée rapidement, puis fixée 30 mn, à + 4°C, dans le formol-acroléine tamponné (tampon phosphate Millonig) (5), où elle a été découpée en fragments de moins de 1 mm³. Lavages répétés dans le tampon de Millonig pendant 15 mn. Les fragments sont alors déshydratés rapidement, puis immergés pendant 24 h à 60°C, dans le mélange « délipidant » de Keilig (6) (méthanol : 1, chloroforme : 1). Au sortir de ce bain, les pièces sont progressivement réhydratées dans des alcools de moins en moins dilués. Lavage au tampon, puis post-fixation osmique pendant 30 mn. Inclusion à l'épon.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fasciculée externe : *N*, noyau; *m*, mitochondrie; *L*, liposome dissous; *CS*, capillaire sanguin; *ei*, espace intercellulaire.

Fig. 1. — Formol-acroléine, extraction au méthanol-chloroforme, épon. Coloration acétate d'uranyle. (G × 7 675.)

Fig. 2. — Même technique. Coloration Karnovsky. (G × 9 300.)

Fig. 3. — Même technique. Coloration acétate d'uranyle. (G × 16 250.)

L'extraction ainsi pratiquée est préférable à l'utilisation de la pyridine, qui dissout non seulement les graisses, mais aussi des protides et des glucides.

Dans les conditions décrites et après le traitement énergique auquel le tissu a été soumis, nous avons observé la *dissolution complète* des liposomes.

Le séjour à 60°C dans le mélange délipidant est probablement responsable des rétractions qui se manifestent autour des mitochondries et au contact des cellules. Néanmoins, l'infrastructure interne des mitochondries est conservée, et ce n'est pas l'un de nos moindres étonnements de les avoir vu résister ainsi avant que la post-fixation ne vienne les consolider. La double fixation au formol-acroléine préserve donc la pièce, beaucoup mieux que ne le ferait le formol seul, de toute altération lors des opérations ultérieures.

Parallèlement à ce protocole, nous avons vérifié, sur des coupes pratiquées sous la congélation (fixées au formol-acroléine), l'action élective du solvant délipidant sur les liposomes colorés par le noir Soudan B. L'extraction des lipides, qui peut débuter dans les alcools au cours de la première déshydratation, s'affirme par l'absence complète de coloration au sortir du mélange méthanol-chloroforme. Quelques coupes obtenues après congélation, épaisses de 20 μ, ont pu être post-fixées à l'acide osmique après extraction, puis incluses à l'épon. Le résultat est semblable à celui obtenu par la méthode décrite, mais avec une moins bonne intégrité structurale.

Le traitement appliqué sur pièces, tout aussi efficace, est donc préférable à bien des égards.

La solubilité assez aisée des lipides de la surrénale, dont témoigne le nom de « spongiocytes » donné aux cellules de la fasciculée, aurait pu nous permettre l'utilisation d'un solvant des graisses moins énergique. Mais c'était risquer une extraction imparfaite et restreindre la portée de cette méthode que nous avons voulu générale.

Des extractions différentielles permettraient peut-être de préciser l'identité du lipide décelé. Nous nous proposons de le vérifier.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) S. J. HOLT et R. M. HICKS, *J. B. B. C.*, 11, 1961, p. 31-46.
(2) J. R. CASLEY-SMITH, *J. Roy. Micr. Soc.*, 81, n°s 3 et 4, 1963, p. 235-238.
(3) D. D. SABATINI, K. BENSCH et R. J. BARRNETT, *J. Cell. Biol.*, 17, n° 1, 1963, p. 19-58.
(4) D. C. PEASE, *Histological techniques for electron microscopy*, 1960, 274 pages.
(5) G. MILLONIG, in *Electron Microscopy*, vol. 2, 5th Intern. Congr. for Electron. Micro., 1962, p. 8.
(6) On peut également utiliser le mélange délipidant de Folch : méthanol : 2; chloroforme : 1.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S.,* 105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

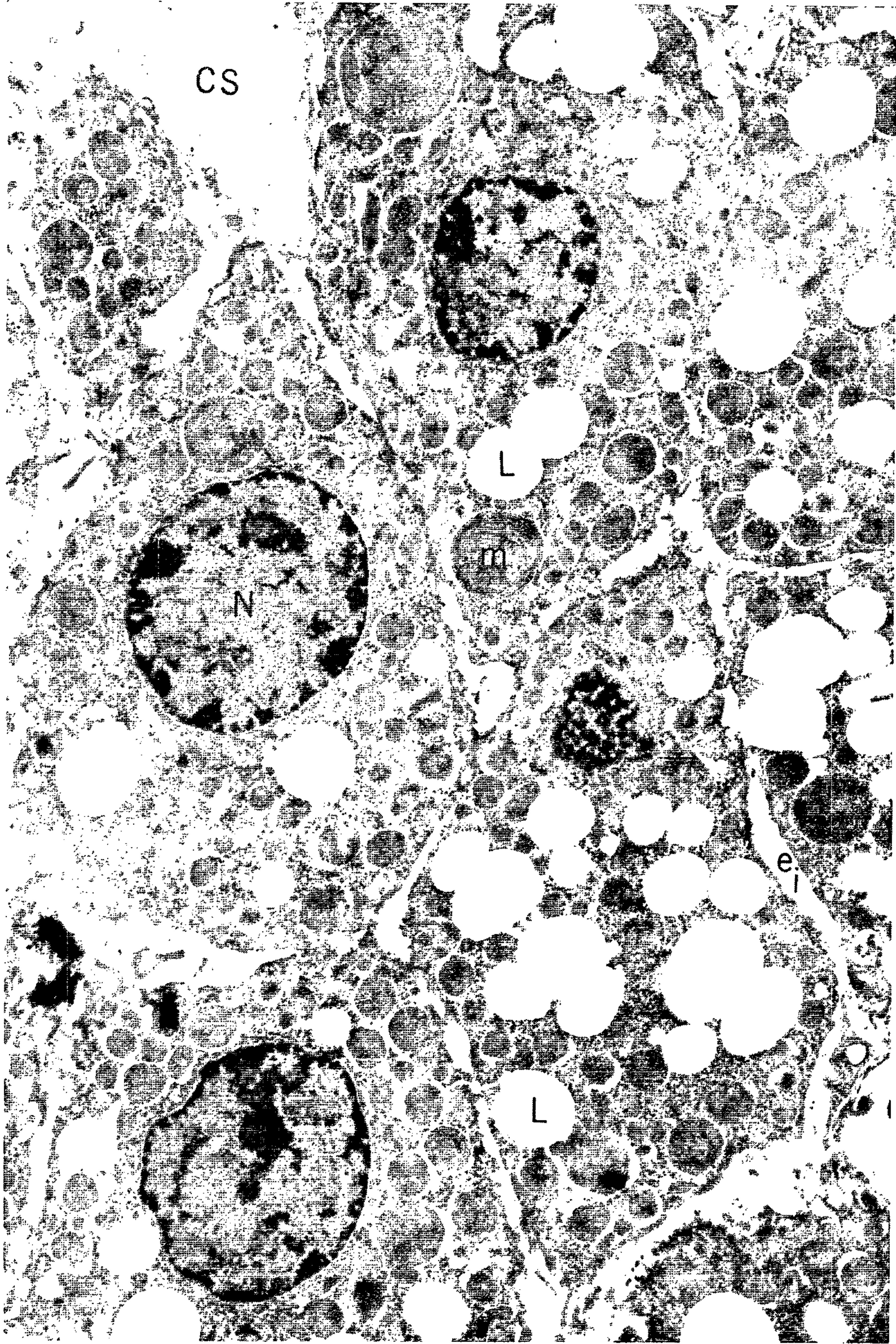
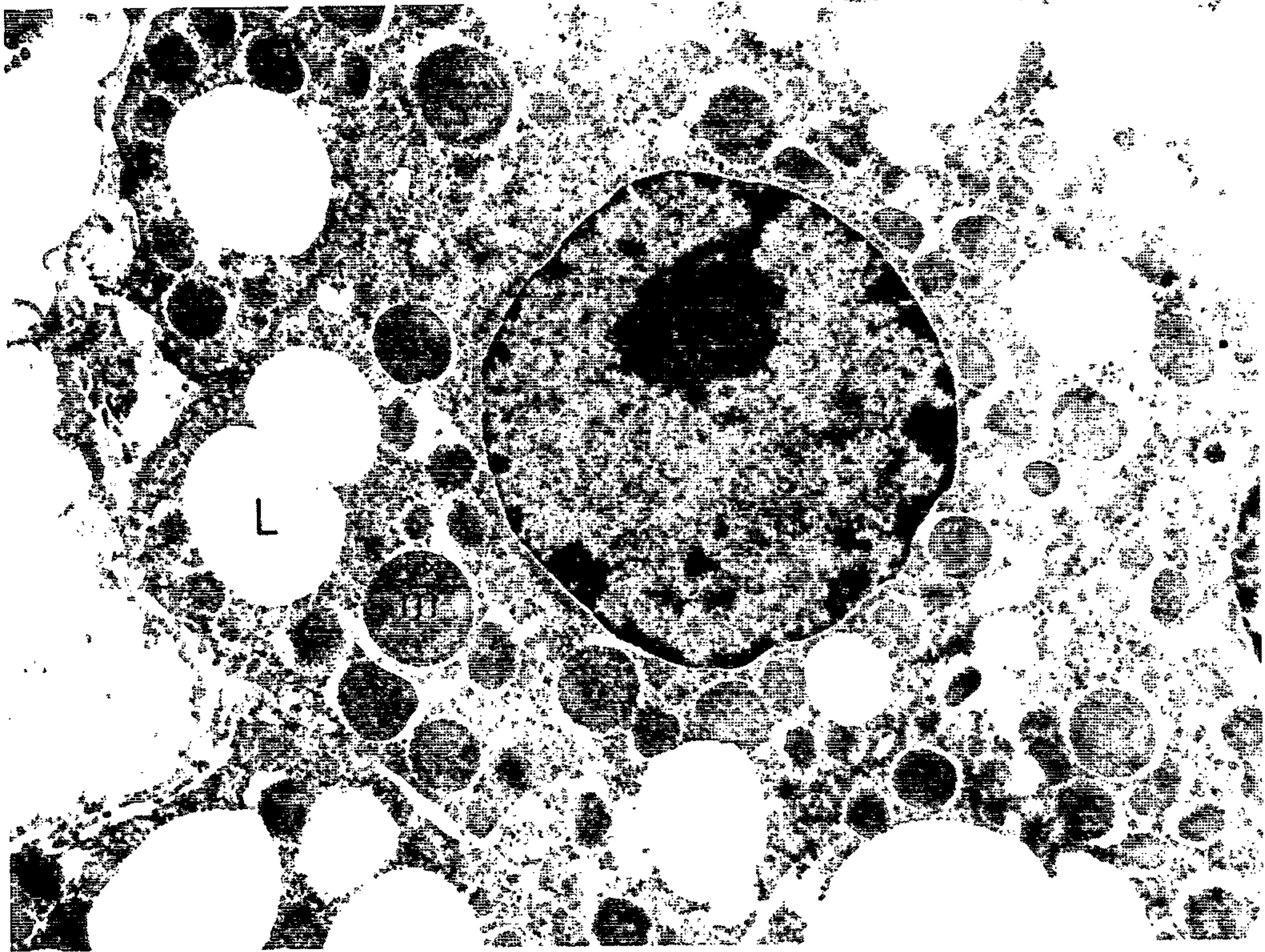


Fig. 1.

Fig. 2.



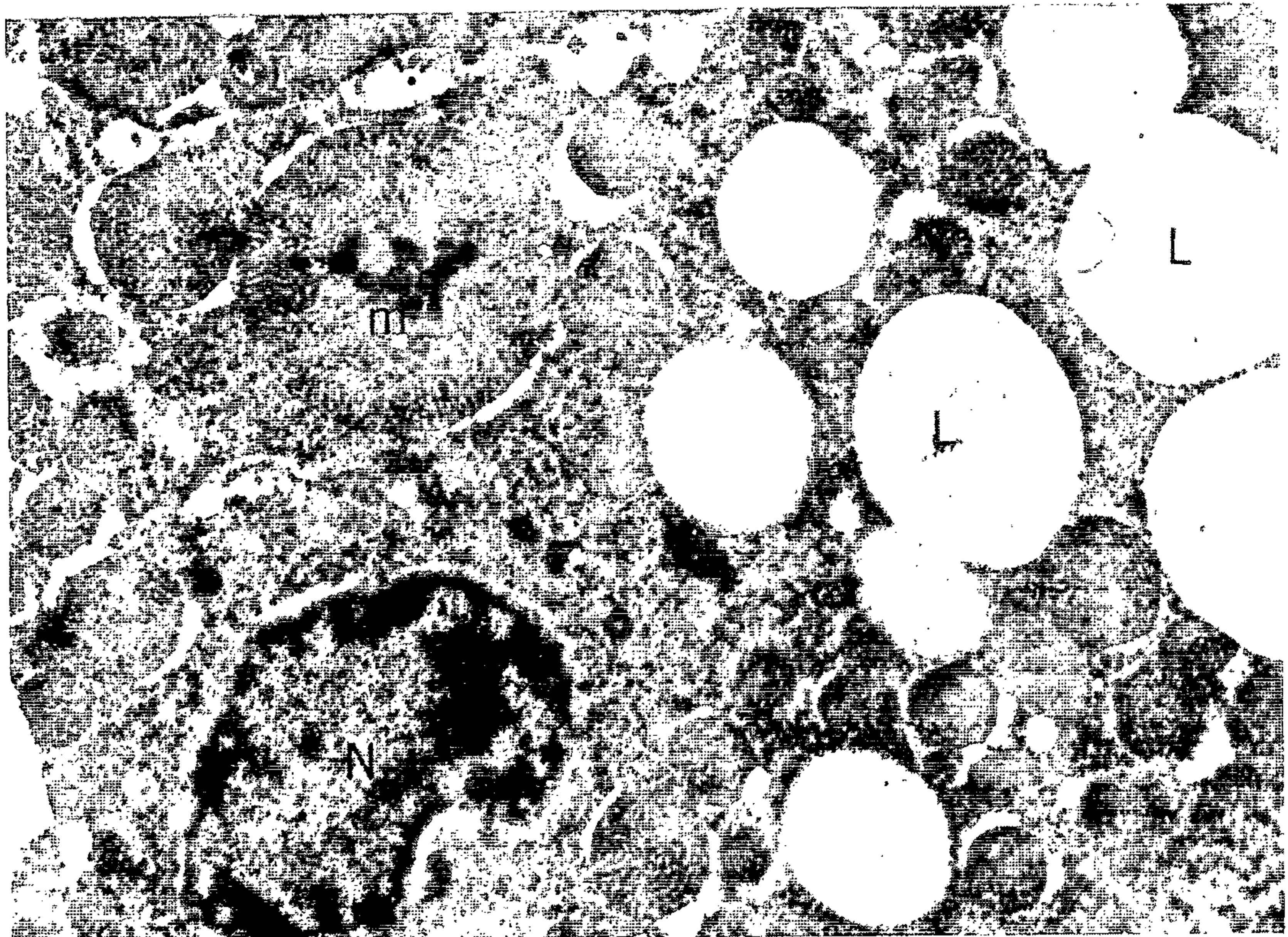


Fig. 3.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur quelques relations entre l'activité enzymatique du latex et la production en caoutchouc de l'*Hevea brasiliensis. Note (*) de MM. **Jean d'Auzac** et **Serge Pujarniscle**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'activité enzymatique *in vitro* de latex provenant d'arbres hauts et bas producteurs révèle l'existence de relations entre le rendement de la biosynthèse et, d'une part, la production, d'autre part, la formation concomitante des acides citrique et malonique.

Des expériences antérieures [1], effectuées en incubant de l'acétate de sodium 2-^{14}C dans des latex frais d'*Hevea brasiliensis* provenant de clones ayant des productions différentes, ont montré l'existence d'une relation inverse entre le rendement de la transformation de l'acétate en caoutchouc radioactif et l'apparition dans le milieu d'acide malonique marqué. Il est également connu que, si l'on considère un champ planté d'arbres d'*un même clone*, la production individuelle de ces arbres n'est pas homogène et peut varier dans de grandes proportions, sans que l'on connaisse les raisons précises de ces écarts. Il était donc intéressant de rechercher si des variations se manifestent dans l'activité enzymatique *in vitro* de latex récoltés sur des arbres d'un même clone dont les productions en caoutchouc sont très différentes.

A cette fin, nous avons sélectionné deux paires d'*Hevea brasiliensis* de telle sorte que les arbres constituant chaque paire appartiennent à un même clone, soient aussi semblables que possible (aspect végétatif, circonférence, épaisseur d'écorce identiques), qu'ils végètent très près l'un de l'autre et que leur différence essentielle réside dans leur production en caoutchouc.

Les hévéas constituant chaque paire de HP-BP (haut producteur-bas producteur) ont été saignés à intervalles réguliers dans des conditions aussi aseptiques que possible [2]. A chaque saignée, on a mesuré la production en grammes par arbre et par saignée, déterminé la teneur en caoutchouc du latex et incubé 5 μCi d'acétate 2-^{14}C dans 1 ml de chaque latex pendant 3 h à 30°C. Après incubation, le latex a été coagulé et on a mesuré, d'une part, la radioactivité du caoutchouc purifié (d'où l'on déduit le rendement de la transformation d'acétate 2-^{14}C en caoutchouc marqué) et, d'autre part, la radioactivité de certains acides organiques après chromatographie bidimensionnelle effectuée sur le sérum [2]. Chaque paire de HP-BP a été suivie sur plusieurs saignées (la première sur 12 et la seconde sur 7); les moyennes des résultats obtenus avec chaque paire sont consignées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Valeurs moyennes des caractères considérés pour les arbres HP-BP

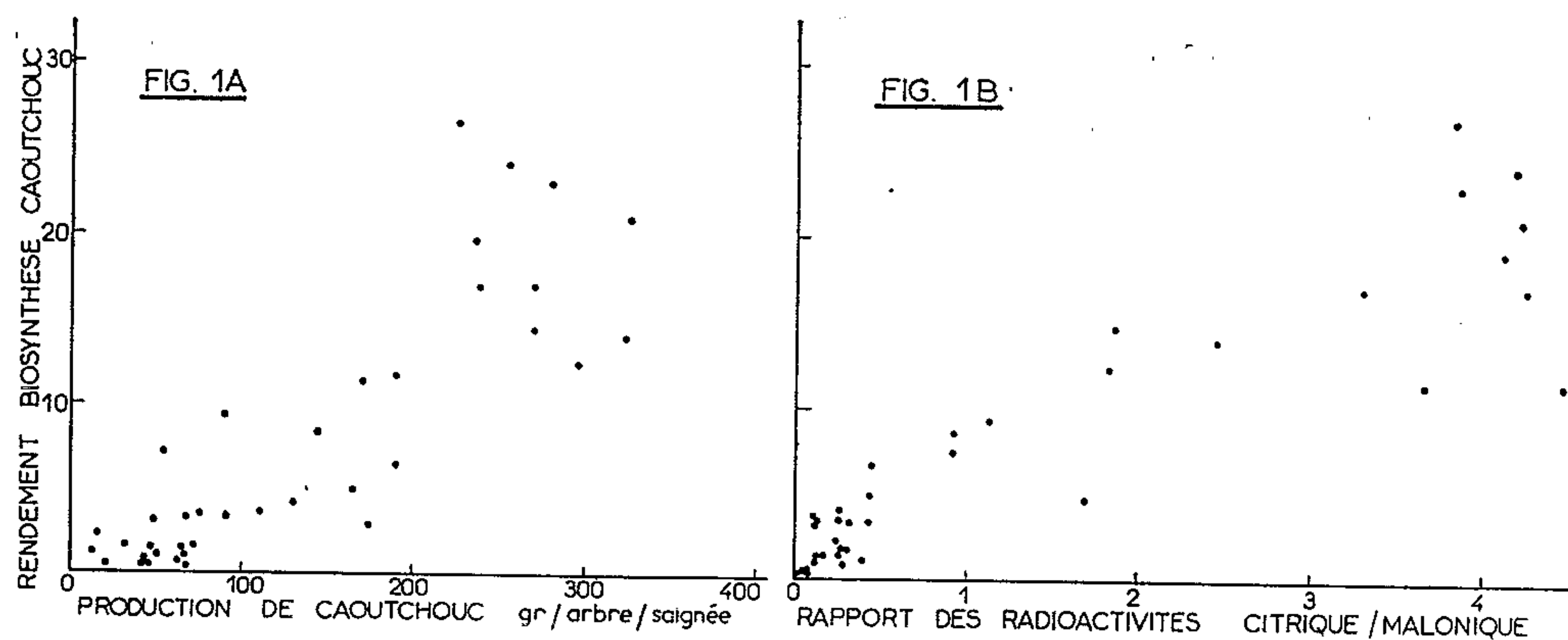
	1re paire.				2e paire.			
	HP.	BP.	Δ.	Signif.	HP.	BP.	Δ.	Signif.
Nombre d'analyses	12	12	–	–	7	7	–	–
Production (g/arbre/saignée)	230	48	−79,1	HS	174	69	−60,3	HS
Teneur en caoutchouc du latex (g%)	43,1	44,3	+ 2,8	–	41,5	41,4	− 0,2	–
Rendement % de la transformation d'acétate 2-^{14}C en caoutchouc	16,1	1,4	−91,3	HS	8,7	2,4	−72,4	HS
Radioactivité des acides organiques (c. p. m.) :								
— citrique	241	20	−91,7	HS	115	42	−63,5	HS
— malique	35	37	+ 5,7	–	47	37	−21,2	–
— malonique	87	162	+86,2	HS	129	153	+18,6	–
— succinique	178	162	− 9,0	S	163	145	−11,0	–
— H. M. G	198	174	−12,1	–	176	143	−18,7	–

$\Delta = 100 \frac{BP}{HP} - 100$; S, significatif, $P < 0,05$; HS, hautement significatif, $P < 0,01$.

1re paire : clone Pr. 107 } Station expérimentale de Lai-Khê (Sud Viet-Nam).
2e paire : clone Waring 4 }

L'interprétation des différences observées conduit aux constatations suivantes :

— le rendement de la transformation d'acétate 2-^{14}C en caoutchouc radioactif est plus important, de façon hautement significative, dans les latex d'arbres HP que dans les latex d'arbres BP;



— la radioactivité de l'acide citrique formé dans le latex au cours des incubations est plus grande chez les HP que chez les BP, de façon hautement significative;

— la radioactivité de l'acide β-hydroxy-β-méthylglutarique (H. M. G.) est légèrement plus grande dans les latex de HP et cette différence est significative;

— l'acide malonique est toujours moins radioactif dans les latex de HP que dans ceux de BP;

— aucune relation nette n'apparaît entre la radioactivité des acides succinique et malique et la productivité des arbres.

L'étude statistique de ces résultats a permis en outre d'établir, notamment, les corrélations suivantes :

1° entre le rendement de la biosynthèse (transformation d'acétate 2-^{14}C en caoutchouc marqué) et la production (*fig.* 1 A)

$$n = 38, \quad r = +0,86, \quad P < 0,001;$$

2° entre le rendement de la biosynthèse et le rapport des radioactivités acide citrique/acide malonique (*fig.* 1 B)

$$n = 38, \quad r = +0,92, \quad P < 0,001.$$

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) P. FOURNIER, TUONG CHI CUONG, J. D'AUZAC et S. PUJARNISCLE, *Comptes rendus* 252, 1961, p. 796.

(2) J. D'AUZAC, S. PUJARNISCLE, P. FOURNIER et TUONG CHI CUONG, *Annales de la Faculté des Sciences de Saigon*, 1962, (sous presse).

(*Institut de Recherches sur le Caoutchouc au Viet-Nam.*)

PHARMACOLOGIE. — *Influence de la tétracycline sur le développement pré- et post-natal du Rat* [1]. Note (*) de Mme **Lucille S. Hurley** et M. **Herbert Tuchmann-Duplessis**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration de tétracycline pendant toute la durée de la gestation à des doses 60 à 100 fois supérieures à celles utilisées en thérapeutique ne détermine pas de malformations chez le Rat. Le développement intra-utérin est normal, la croissance post-natale est légèrement ralentie. L'antibiotique peut être décelé au niveau du squelette des fœtus et des nouveau-nés.

Récemment la tétracycline a été incriminée dans l'étiologie de certaines malformations chez l'Homme [(2), (3)].

A l'appui de cette assertion les auteurs ont invoqué le fait que cet antibiotique provoquait chez l'animal diverses malformations.

Expérimentant sur le Poussin, Bevelander et coll. (4) ont observé, après injection de tétracycline dans l'œuf, un retard de la croissance et des anomalies du squelette. Chez le Rat, Filippi et coll. [(5), (6)] ont décrit de graves malformations des membres. Cependant, les conditions expérimentales réalisées par ces auteurs, notamment l'absence d'un contrôle suffisant et le manque de précision sur le régime alimentaire, rendent difficile l'interprétation des résultats et conduisent à se demander si les anomalies décrites n'étaient pas dues à des facteurs autres que la tétracycline.

De leur côté, Bevelander et coll. [(7), (8)] n'ont observé aucune malformation chez le Rat, mais seulement des résorptions fœtales et un retard de la croissance.

Les recherches de Cohlan (9) ont, d'autre part, révélé que la tétracycline, qui traverse facilement le placenta humain, se fixe sur le squelette de l'enfant. L'antibiotique peut y être mis en évidence grâce à sa fluorescence spécifique en lumière ultraviolette. Chez des enfants prématurés traités par la tétracycline, cet auteur a noté un retard passager de la croissance des os longs.

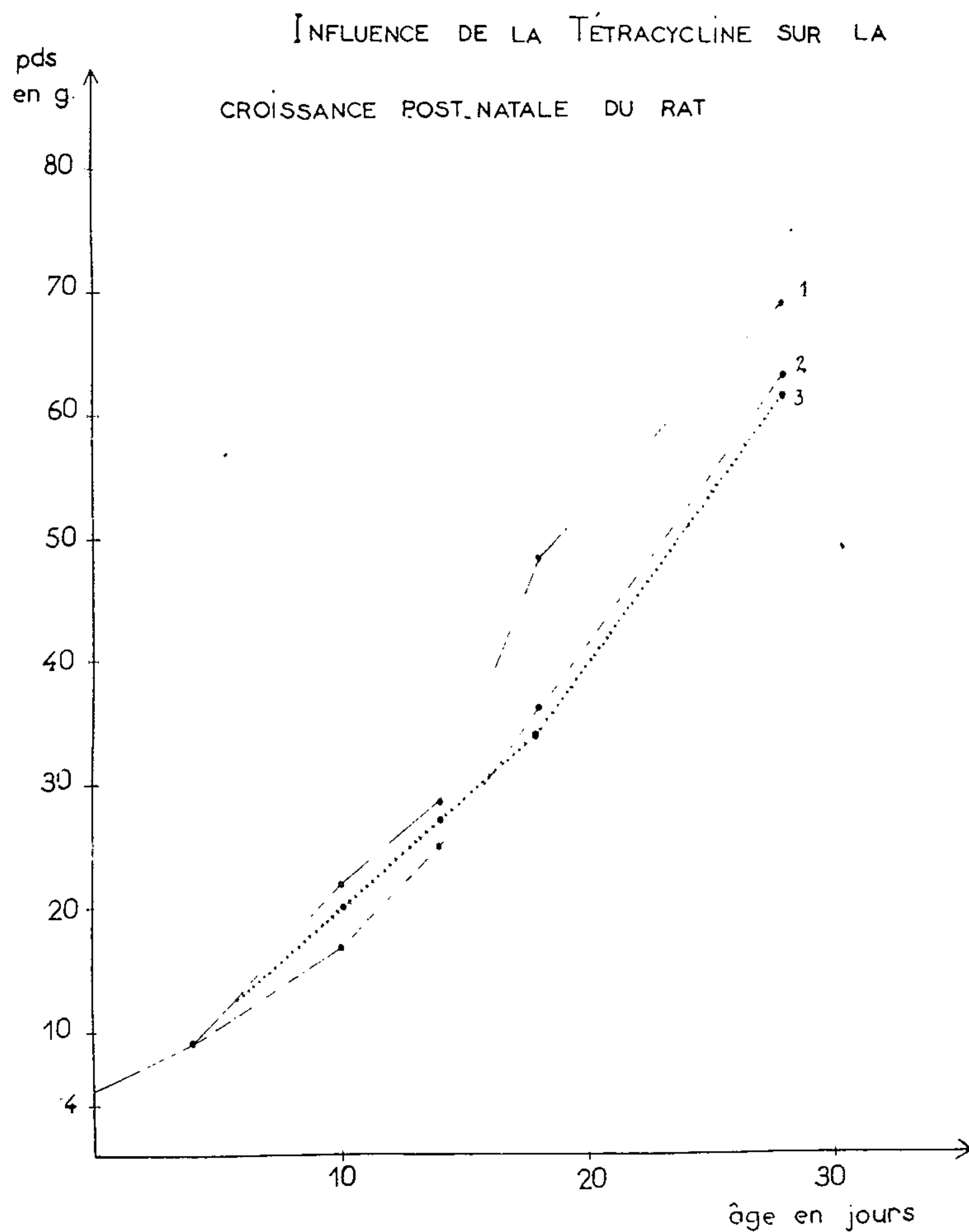
C'est en partant de ces données cliniques et expérimentales que nous avons été conduits à examiner l'influence de la tétracycline sur le développement pré- et post-natal du Rat.

Des rattes primipares, de lignée Wistar, maintenues dans des conditions de température constante et nourries avec des comprimés du commerce réduits en poudre et supplémentés de blé, ont été utilisées. L'évolution de la gestation a été contrôlée par des frottis vaginaux quotidiens; la découverte des spermatozoïdes a été considérée comme le 1er jour de la gestation.

Les résultats exposés ici sont basés sur l'étude de 27 rattes, 16 traitées et 11 témoins. Le chlorhydrate de tétracycline a été incorporé à la nourriture à raison de 1 g pour 99 g de poudre. Les rattes mangeant en moyenne 15 à 20 g de cette nourriture, ont donc ingéré de 150 à 200 mg de tétracycline par jour.

Pour un lot de rattes, la tétracycline a été donnée du 1er au 18e jour de la gestation; pour un autre lot, le traitement a également été commencé au 1er jour de la gestation, mais il a été poursuivi après la mise bas jusqu'au 28e jour de la vie post-natale.

Au 20e jour de la gestation, trois femelles qui avaient reçu la tétracycline jusqu'au 18e jour de la gestation, ainsi que trois témoins, ont été sacrifiées au chloroforme, et les fœtus ont été prélevés. Pour les autres femelles



1. Témoins.
2. Traités à partir de l'accouplement jusqu'à 18 jours de la gestation.
3. Traités pendant la gestation et la vie post-natale.

qui mirent bas, on préleva les jeunes ratons à des dates s'échelonnant de la naissance au 28e jour de la vie post-natale. Les fœtus et les ratons ont été examinés à la lumière ultraviolette en se servant d'une lampe de Wood.

Le régime contenant la tétracycline a été bien supporté, l'augmentation pondérale a été analogue chez les rattes traitées et chez les témoins. L'évolution de la gestation a été normale, la mise bas n'a pas été retardée. Le nombre moyen de petits par portée a été normal et aucune malformation macroscopiquement visible n'a été observée chez les fœtus.

De même, tous les nouveau-nés étaient de poids et d'aspect normal. Toutefois, comme l'indique le graphique, leur croissance ultérieure a été très légèrement retardée, environ de 10 % par rapport aux témoins.

Chez cinq ratons, soumis à l'action de la tétracycline pendant toute leur vie intra-utérine et ensuite jusqu'au 28e jour après la naissance, la longueur de la jambe, mesurée entre l'extrémité supérieure du tibia et l'articulation du pied, était inférieure de 15 % à celle de cinq animaux témoins également âgés de 28 jours. Cette différence paraît statistiquement significative malgré le petit nombre des sujets examinés.

L'examen en lumière ultraviolette des fœtus et des ratons fixés à l'alcool, a révélé une fluorescence caractéristique chez tous les ratons soumis à la tétracycline. Celle-ci intéresse le squelette, mais elle est surtout très nette au niveau du crâne en raison de la faible épaisseur des téguments. Après fixation dans le formol la fluorescence fait défaut.

Pour les ratons dont les mères ont été traitées jusqu'au 18e jour de la gestation, la fluorescence de la tétracycline était encore décelable 28 jours après la naissance, mais elle s'atténua de plus en plus. Par contre, chez les ratons nés de mères traitées pendant l'allaitement et après le sevrage, l'intensité de la fluorescence et son étendue augmentaient progressivement. L'élimination de la tétracycline du squelette s'avère donc très lente et cela malgré les intenses remaniements auxquels on assiste pendant cette période de croissance active.

Ainsi malgré l'importance des doses administrées, 60 à 100 fois supérieures à celles données en clinique, nous n'avons pas observé de malformation. Il ne semble donc pas, et cela malgré certaines affirmations, que la tétracycline soit tératogène pour le Rat, même lorsqu'elle est donnée pendant toute la gestation.

On constate, d'autre part, qu'elle traverse facilement la barrière placentaire mais n'interfère pas avec le développement intra-utérin. La croissance post-natale est cependant légèrement freinée et l'on peut se demander si ce ralentissement est en rapport avec la fixation de la tétracycline sur le squelette et sa très lente élimination.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) Travail effectué, outre les subventions françaises, avec l'aide d'une Bourse de la « John Simon Guggenheim Foun- pation » et la « National Science Foundation, U. S. A. ».

(2) M. P. Carter et F. Wilson, *Brit. Med. J.*, 2, 1962, p. 407.

(3) M. P. Carter et F. Wilson, *Lancet*, 1, 1963, p. 1267.

(4) G. Bevelander, H. Nakahara et G. K. Rolle, *Developmental Biol.*, 2, 1960, p. 298.

(5) B. Filippi et V. Mela, *Minerva Chir.*, 12, 1957, p. 1106.

(6) B. Filippi et V. Mela, *Arch. Franc. Pédiat.*, 15, 1958, p. 565.

(7) S. Q. Cohlan, G. Bevelander et T. Tiomsic, *Amer. J. Dis. Children*, 104, 1962, p. 80.

(8) G. Bevelander, *Brit. Med. J.*, 1, 1963, p. 54.

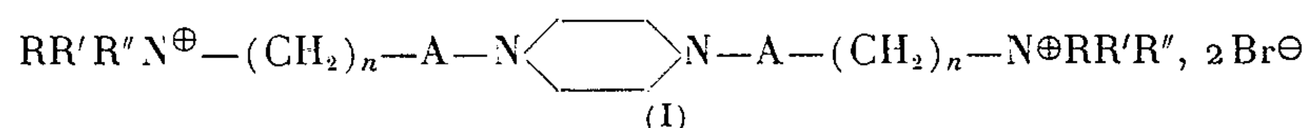
(9) S. Q. Cohlan, G. Bevelander et S. Bross, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, Braun-Brumfield, Inc., Ann. Arbor, Michigan, U. S. A., 1961, p. 340.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris*
et *Department of Home Economics, University of California, Davis.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Sur de nouveaux dérivés de la pipérazine doués d'activité curarisante.* Note de MM. **René Hazard, Jean Cheymol, Pierre Chabrier, François Bourillet** et Mme **Raymonde Eche-Fialaire**, présentée par M. Léon Binet.

Les auteurs décrivent la préparation de nouveaux dérivés de la pipérazine et étudient leurs propriétés curarisantes. Parmi les 18 composés étudiés, plusieurs se distinguent par l'intensité de leur activité curarisante et leur index thérapeutique particulièrement favorable.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons décrit de nouveaux dérivés de la pipérazine de formule générale (I) et observé que, dans chaque série (« amides », « carbamates », « urées »), l'activité curarisante variait avec la valeur de n :



Certains d'entre eux (1414 H. C. et 1416 H. C.) possèdent une activité curarisante élevée ([1]).

Nous nous sommes proposé de poursuivre l'étude de ces séries afin de reconnaître les variations de l'activité curarisante selon la valeur de n et la nature des radicaux R, R' et R''.

La synthèse des composés figurant dans le tableau s'inspire de celle décrite dans la précédente Note et fera l'objet d'un Mémoire détaillé.

L'activité curarisante des sels d'ammonium quaternaire des séries « amides », « carbamates » et « urées », a été déterminée par perfusion lente chez le Lapin dans des conditions telles que les phases successives de la curarisation : chute de la tête (C. T.), arrêt respiratoire (A. R.), arrêt cardiaque (A. C.) se déroulent dans des temps voisins de ceux réalisés avec le chlorure de *d*-tubocurarine pris comme substance de référence.

Le tableau indique la nature des composés étudiés, leur point de fusion, leur toxicité sur la Souris et leur activité curarisante chez le Lapin.

Dans les trois séries étudiées, la plus grande activité est constatée pour les dérivés « di-éthylbenzylammonium », leur action curarisante étant rapide et relativement fugace. Par contre, les dérivés possédant au moins un radical « méthyle » sur les fonctions ammonium quaternaire ont une activité plus faible qui apparaît après un temps de latence parfois important (1445 H. C.). L'activité varie avec la longueur de la chaîne et présente un optimum pour $n = 3$: dérivés 1426 H. C., 1434 H. C. et 1416 H. C.

Le 1426 H. C. — de la série « amide » — présente chez le Lapin une activité curarisante remarquable, supérieure à celle de tous les curarisants de synthèse connus jusqu'ici.

N° conventionnel, série H. C.	R-R'.	R".	n.	A.	F (°C).	Souris DL_{50} I. V. (mg/kg).	Activité curarisante, Lapin (mg/kg). C. T.	A. R.	A. C.	Rapport $\frac{A. R.}{C. T.}$
1417..........	$-CH_3$	$-CH_3$	1	CO	279	88	86	227	393	2,65
1418..........	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	1	CO	240	24	7,5	20	35	2,75
1419..........	$-CH_3$	$-CH_2C_6H_5$	1	CO	160	1,1	4,3	16	21	3,65
1425..........	$-CH_3$	$-CH_2C_6H_5$	3	CO	143	51	34	-	-	-
1426..........	$-C_2H_5$	$-CH_2C_6H_5$	3	CO	240	0,4	0,019	0,052	0,078	2,75
1437..........	$-C_2H_5$	$-CH_2C_6H_4$(p.)Br	3	CO	170	0,6	0,023	0,051	0,083	2,2
1439..........	$-C_2H_5$	$-CH_2C_6H_5$	4	CO	232	1,0	0,077	0,27	0,40	3,45
1434..........	$-C_2H_5$	$-CH_2C_6H_5$	3	OCO	146	0,51	0,054	0,18	0,30	3,4
1435..........	$-C_2H_5$	$-CH_2C_6H_4$(p.)Br	3	OCO	195	0,35	0,028	0,06	0,10	2,2
1445..........	$-C_2H_5$	$-CH_3$	3	OCO	90	0,54	0,73	3,5	4,7	4,8
1452..........	$-C_2H_5$	$-CH_2C_6H_5$	4	OCO	168	0,53	0,082	0,29	0,42	3,5
1415..........	$-C_2H_5$	$-CH_2C_6H_5$	2	NHCO	180	1,1	0,4	1,0	1,5	2,55
1428..........	$-CH_3$	$-CH_3$	2	NHCO	259	2,3	6,3	19	26	2,95
1429..........	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	2	NHCO	248	1,7	0,75	1,85	2,85	2,4
1430..........	$-CH_3$	$-CH_2C_6H_5$	2	NHCO	221-222	1,7	0,85	2,5	3,7	2,95
1431..........	$-CH_3$	$-CH_3$	3	NHCO	212	2,4	1,6	4,5	6,3	2,8
1433..........	$-CH_3$	$-CH_2C_6H_5$	3	NHCO	131	0,65	0,4	1,3	2,0	3,4
1453..........	$-C_2H_5$	$-CH_2C_6H_5$	4	NHCO	179	0,65	0,25	0,75	1,6	3,0
d-tubocurarine (chlorure)...	-	-	-	-	-	0,18	0,13	0,38	0,67	2,9

La présence d'un atome de brome en position *para* dans le noyau « phényl » (1437 H. C.), diminue légèrement l'activité dans la série « amides » et l'augmente dans la série « carbamates » (1435 H. C.).

La plupart des dérivés des trois séries présentent un rapport dose arrêt respiratoire/dose chute de la tête, exprimant la marge de sécurité de ces curarisants, supérieur ou au moins égal à celui du chlorure de *d*-tubocurarine.

En résumé, la présente étude a permis de sélectionner un dérivé curarisant (1426 H. C.) doué d'une activité particulièrement intense et dont l'étude des propriétés pharmacologiques est poursuivie.

(1) R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier, A. Sekera et F. Bourillet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3533.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris* et *C. N. R. S.*)

CHIMIOTHÉRAPIE. — *Le S-oxyde de l'α-éthylthioamide isonicotique.* Note (*) de MM. **David Libermann**, **Noël Rist** et Mme **Françoise Grumbach**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'oxydation de l'éthionamide par le perhydrol en milieu pyridinique permet la préparation du S-oxyde correspondant. Ce produit possède une activité tuberculostatique égale à celle de l'éthionamide, mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau.

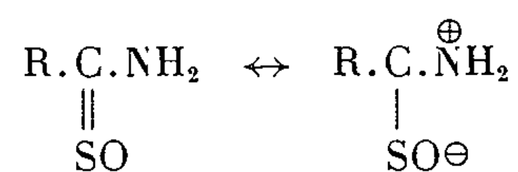
Dès 1956, lorsque nous avons mis au point la synthèse et étudié les propriétés tuberculostatiques de l'éthionamide et de ses homologues [(1), (2)], notre attention a été attirée par le travail de Kitamura (3) En traitant les thioamides aromatiques par le perhydrol en milieu alcoolique, cet auteur a obtenu des produits nouveaux, qu'il considérait comme les S-oxydes correspondants.

Nous avons appliqué la même méthode au thioamide isonicotinique et obtenu un produit F 178°, qui correspondait par toutes ses propriétés au S-oxyde recherché. L'étude bactériologique de ce produit a montré que son activité tuberculostatique était égale à celle du thioamide de départ.

Dans ces conditions, il devenait intéressant de préparer le S-oxyde du thioamide α-éthylisonicotinique. Malheureusement, la méthode de Kitamura ne nous a donné que des résines.

En 1960, Walter (4) a publié ses recherches sur les S-oxydes. Il a préparé des S-oxydes dans les séries aliphatique et aromatique, ainsi que les S-oxydes nicotique, isonicotique et picolique, utilisant la pyridine comme solvant pour ces trois derniers produits. Il a démontré également leur constitution, confirmant ainsi le travail de Kitamura.

Les S-oxydes sont des corps mésomères, qu'on doit représenter par les formules suivantes :



De notre côté, nous avons constaté que l'utilisation de la pyridine comme solvant permettait d'isoler le S-oxyde de l'éthionamide dans de bonnes conditions.

En effet, lorsqu'on dissout l'éthionamide dans 10 vol de pyridine et qu'on y ajoute goutte à goutte, en agitant, de l'eau oxygénée à 110 vol, la température commence à monter après quelques minutes. En réglant la vitesse d'addition de l'eau oxygénée et en refroidissant de temps en temps, on maintient la température au-dessous de 40°. Après en avoir ajouté une quantité équimoléculaire, on continue l'agitation aussi longtemps qu'il reste de l'eau oxygénée non consommée. On contrôle sur des échan-

tillons à l'aide d'iodure de potassium acidifié. L'opération entière demande 3 à 4 h. On chasse la majeure partie de la pyridine sous le vide de la trompe et l'on essore le produit cristallisé. Après une cristallisation rapide dans l'alcool méthylique, on obtient le S-oxyde pur F 144-145° (Rdt 70 à 80 %). Avec le perchlorure de fer, il donne une coloration vert foncé. Ses solutions aqueuses sont peu stables.

Pouvoir antituberculeux expérimental. — Avec les techniques décrites dans notre Note concernant l'éthionamide ([2]), le S-oxyde a la même activité que celui-ci; en milieu de Youmans la concentration bactériostatique est de 0,6 à 1,2 μg/ml, et chez la Souris la dose efficace quotidienne est de 12,5 mg/kg par voie orale ou sous-cutanée. Les solutions de S-oxyde étant instables, il est nécessaire de les utiliser immédiatement après leur préparation.

Le S-oxyde est également actif par voie veineuse. Il peut en effet être administré par cette voie en solution aqueuse, alors que l'éthionamide est pratiquement insoluble.

Trente lapins ont été inoculés par voie veineuse avec 0,01 mg de bacilles bovins (souche Bar.). Trois groupes de huit lapins ont reçu dès le lendemain et tous les jours l'un des traitements suivants : S-oxyde, 40 mg/kg par la veine marginale de l'oreille en solution aqueuse à 4 %; éthionamide, 40 mg/kg par voie sous-cutanée en suspension aqueuse; isoniazide, 4 mg/kg par voie veineuse. Après 36 jours de traitement, trois lapins témoins sur six étaient morts de tuberculose généralisée. Tous les animaux survivants ont été alors sacrifiés. Les trois témoins survivants étaient atteints de tuberculose généralisée, tandis que les traités, dans les trois groupes, étaient indemnes de lésions visibles à l'œil nu, exception faite de très rares et petites granulations pulmonaires chez quatre lapins du groupe traité par S-oxyde, deux lapins du groupe éthionamide et un du groupe isoniazide. Les doses nécessaires d'éthionamide et de S-oxyde sont plus élevées chez le Lapin que chez la Souris parce que les bacilles du type bovin sont moins sensibles aux thioamides que les bacilles de type humain ([2]).

Toxicité. — Chez la Souris la toxicité aiguë du S-oxyde est très voisine de celle de l'éthionamide. Pour ce dernier la DL_{50} par voie orale ou par voie sous-cutanée est de 2 000 mg/kg. Le S-oxyde est légèrement plus toxique par voie sous-cutanée (DL_{50} = 1600) que par voie orale (DL_{50} = 2 300).

(*) Séance du 24 juin 1963.

([1]) D. Libermann, M. Moyeux, N. Rist et F. Grumbach, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2409.

([2]) F. Grumbach, N. Rist, D. Libermann, M. Mayeux, S. Cals et S. Clavel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2187.

([3]) Kitamura, *J. Pharm. Soc. Japan*, 58, 1938, p. 296.

([4]) Walter, *L. A.*, 633, 1960, p. 35-49; B. 93, 1960, p. 1511.

BACTÉRIOLOGIE. — *Individualisation de quelques nouvelles familles d'entérobactériocines*. Note (*) de M. **Yves Hamon** et Mme **Yvonne Péron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Description de quatre nouvelles familles d'entérobactériocines : les alvéicines (produites par *Hafnia alvei*), les pneumocines (*Klebsiella pneumoniæ*), les aérocines *Ærobacter ærogenes*) et les bactériocines des *Arizona*.

Jusqu'en 1960, les colicines constituaient la seule famille de bactériocines élaborées par les Entérobactériacées. Depuis cette date, nous avons décrit trois nouvelles familles d'entérobactériocines : les marcescines ([1]) produites par *Serratia marcescens*, les carotovoricines ([2]) par *Erwinia carotovora*, les cloacines ([3]) par *Enterobacter cloacæ*. Encouragés par ces résultats, nous avons poursuivi l'étude des bactériocines élaborées par les microbes des genres *Hafnia*, *Klebsiella*, *Aerobacter*, et par ceux du groupe *Arizona*. Nous rapportons ci-après un bref résumé de nos résultats :

Bactériocines des Hafnia. — Nous avons recherché par les techniques habituelles le pouvoir bactériocinogène de 98 souches de *Hafnia* en employant les souches détectrices B, K 12 S, 36 d'*Escherichia coli*, Y 6 R de *Shigella paradysenteriæ*, 1-59 et 10-59 de *Hafnia*, K 9 C-de *Klebsiella pneumoniæ* : 30 cultures ont été trouvées bactériocinogènes, soit 30 % du nombre total des souches que nous avons étudiées. La majorité de ces bactériocines ont une parenté avec les colicines, notamment avec celles du groupe E, mais leur spectre d'activité présente certaines anomalies qui les distinguent des colicines typiques : en effet, *les colicines sont actives généralement sur les quatre souches détectrices* B, K 12 S, 36, Y 6 R, *quoique parfois à des degrés divers, mais la culture de* K 12 S *révèle toujours, par une inhibition indiscutable, la présence d'une colicine*. Au contraire, les bactériocines produites par les *Hafnia* ne sont souvent actives que sur la seule souche 36, plus rarement sur les souches 36 et Y 6 R ou 36 et K 12 ou encore 36 et B; parfois, elles n'agissent que sur K 12 S ou Y 6 R. Il semble donc que ces antibiotiques synthétisés par les *Hafnia* présentent une certaine individualité et forment une nouvelle famille de bactériocines que nous proposons de désigner sous le terme d'*alvéicines*.

Bactériocines des Klebsiella. — Nombre de souches examinées : 112 (*Kl. pneumoniæ* : 96; *Kl. oxytoca :* 9; *Kl. ozenæ :* 5; *Kl. rhinoscleromatis :* 2). Nombre de souches bactériocinogènes : 38, soit 34 % des souches étudiées. Pour mettre en évidence ces bactériocines, nous avons employé 62 souches de *Klebsiella*, 28 d'*Aerobacter ærogenes* et les souches révélatrices des bactériocines élaborées par les microbes gram négatifs. Ces bactériocines sont principalement actives sur les cultures de *Klebsiella;* leur spectre dépend de l'antibiotique considéré : généralement limité à

un très petit nombre de cultures, il peut s'étendre, pour quelques-unes de ces bactériocines, à une forte proportion des cultures de *Klebsiella*. La grande variété des images de sensibilité que nous avons constatée, paraît indiquer l'existence d'un nombre élevé de bactériocines différentes. Les bactériocines des *Klebsiella* n'exercent aucune action sur les cultures révélatrices des colicines et se distinguent donc nettement de ces dernières; elles se séparent, d'ailleurs, des autres familles de bactériocines synthétisées par les microbes gram négatifs, puisqu'elles n'inhibent aucune de leurs souches révélatrices; nous proposons de les désigner sous le vocable de *pneumocines*.

*Bactériocines d'*Aerobacter ærogenes. — Nombre des souches examinées : 28. Nombre des souches bactériocinogènes : 21, soit 75 % des souches étudiées. Pour mettre en évidence ces bactériocines, nous avons employé, outre les 28 souches précédentes d'*Aerobacter*, les souches révélatrices des diverses bactériocines produites par les microbes gram négatifs.

Ces bactériocines agissent fréquemment sur les cultures d'*A. ærogenes;* leur spectre, variable, est toujours très étendu, contrairement aux pneumocines qui n'agissent souvent que sur un petit nombre de souches du même genre; il existe, semble-t-il, un nombre relativement faible de bactériocines d'*A. ærogenes. A. ærogenes*, comme les *Klebsiella*, synthétisent des bactériocines qui ne sont pas actives sur les souches révélatrices des colicines et se distinguent donc nettement de ces dernières; elles se séparent, d'ailleurs, des autres familles de bactériocines produites par les microbes gram négatifs, car elles n'agissent pas sur les cultures révélatrices de ces dernières. Elles se différencient aussi des bactériocines élaborées par les *Klebsiella :* en effet, les cultures révélatrices des bactériocines d'*A. ærogenes* qui permettent la mise en évidence de toutes ces bactériocines, sont rarement sensibles à celles des *Klebsiella*. Elles présentent donc une individualité certaine, confirmée par leur thermorésistance à 60°C habituellement plus élevée que celle des pneumocines. Nous proposons de les désigner sous le vocable d'*aérocines*. L'activité fréquente des aérocines sur les *Klebsiella* et celle non exceptionnelle des pneumocines sur *A. ærogenes* paraît indiquer une parenté entre ces deux familles de bactériocines, qui présentent souvent, par ailleurs, des propriétés physicochimiques analogues. Ces constatations indiquent également une parenté des espèces bactériennes productrices. D'autre part, nos résultats rejoignent ceux d'Hormæche et Edwards ([4]) qui, d'après leurs études biochimiques, rapprochent *A. ærogenes* d'*E. cloacæ :* en effet, les bactériocines d'*A. ærogenes*, contrairement à celles des *Klebsiella*, sont assez fréquemment actives sur les cultures d'*E. cloacæ*. Il est donc possible qu'*A. ærogenes* fasse la transition entre les genres *Klebsiella* et *Enterobacter*.

Bactériocines du groupe Arizona. — Nombre de souches examinées : 220. Nombre de souches bactériocinogènes : 33, soit 15 % des souches étudiées. Souches révélatrices : B, K 12 S, 36, Y 6 R et 25 souches d'*Arizona*.

Les bactériocines des *Arizona* se différencient nettement des colicines : 1° un petit nombre d'entre elles n'agissent que sur une seule culture d'*Arizona* à l'exclusion des autres cultures du même groupe et des cultures d'*E. coli* et de *Shigella;* 2° la plupart d'entre elles inhibent les cultures révélatrices des colicines; mais on constate des anomalies très marquées de leur spectre d'activité à l'égard de ces cultures : alors que les colicines sont actives généralement sur les cultures B, K 12 S, 36 et Y 6 R, les bactériocines des *Arizona* n'exercent souvent leur activité que sur trois, deux, voire une seule souche de ces cultures (la souche 36 d'*E. coli* est particulièrement sensible à ces dernières); 3° la plupart des bactériocines du groupe *Arizona* inhibent, en dehors des cultures révélatrices des colicines, quelques cultures d'*Arizona;* parmi ces dernières, il existe des souches qui sont très sensibles aux nombreuses bactériocines différentes de ce groupe; or, à l'exception de la colicine E, ces souches révélatrices d'*Arizona* sont résistantes aux 23 colicines types actuellement connues. Les bactériocines des *Arizona* se distinguent donc des colicines. Comme nous l'exposerons dans une publication ultérieure, les bactériocines du groupe *Arizona* se séparent également des autres entérobactériocines et forment une nouvelle famille de bactériocines.

La sous-classe des entéro-bactériocines comprend donc actuellement huit familles de bactériocines (colicines, bactériocines des *Arizona*, alvéicines, pneumocines, aérocines, cloacines, marcescines et carotovoricines). Il apparaît ainsi que, parmi les *Enterobacteriaceæ*, seules les bactéries du groupe *Proteus-Providencia* n'ont pas été trouvées bactériocinogènes jusqu'à présent ([5]).

(*) Séance du 24 juin 1963.
([1]) Y. Hamon et Y. Péron, *Ann. Inst. Pasteur,* 100, 1961, p. 818.
([2]) Y. Hamon et Y. Péron, *Comptes rendus,* 253, 1961, p. 913.
([3]) Y. Hamon et Y. Péron, *Ann. Inst. Pasteur,* 104, 1963, p. 127.
([4]) E. Hormaeche et P. R. Edwards, *Int. Bull. Bact. Nom. Taxon.,* 10, 1960, p. 71.
([5]) J. F. Vieu, Communication personnelle.

(Service des Bactériophages, Institut Pasteur.)

IMMUNOLOGIE — *Étude sur la réactivation immunologique spontanée.* Note (*) de MM. **Alain Paraf, Michel Fougereau** et **Jean-Jacques Metzger**, présentée par M. Clément Bressou.

L'administration de fortes doses de sérum-albumine humaine à la Souris adulte entraîne une paralysie immunitaire suivie de l'apparition spontanée d'anticorps. Si l'on injecte de l'adjuvant de Freund 10 jours après la dose bloquante d'antigène, la réactivation immunologique spontanée apparaît précocement.

L'administration de fortes doses d'antigènes polysaccharidiques (1) ou protéiques (2) chez l'animal provoque une paralysie immunitaire; chez le nouveau-né un phénomène identique est assimilé à la tolérance immunitaire (3). On a cru pendant longtemps qu'après une période de tolérance immunitaire les animaux devenaient neutres, c'est-à-dire capables de réagir à une nouvelle stimulation antigénique. Chase (4), puis Mitchison (5) et de nombreux auteurs admettent que chez l'adulte comme chez le nouveau-né, la paralysie immunitaire est due à un excès d'antigène.

Cependant Terres et Hugues (6), Thorbecke et coll. (7), Siskind (8), révèlent chez l'animal inoculé un état de sensibilitation faisant suite à l'état de paralysie. Récemment Sercarz et Coons (9) ont démontré que sans nouvelle inoculation d'antigène, des souris adultes paralysées présentent ultérieurement des anticorps dans leur sérum, ils dénomment ce phénomène « échappement spontané » ou « fuite spontanée », termes auxquels nous préférons « *réactivation immunologique spontanée* ».

Nous avons déjà montré certains rapports entre l'effet de paralysie et l'effet adjuvant [(10), (11)] confirmant ainsi Dresser (12) et nous décrivons ici un nouvel aspect de ces relations. Le matériel et les techniques utilisés sont les mêmes que ceux précédemment décrits (10), les anticorps anti-sérum-albumine humaine (SAH) étant titrés par la technique de Boyden.

L'expérience a porté sur cinq lots de souris C_{57} Black/6 dont les trois premiers servent de témoins.

Premier lot : Dix souris reçoivent 100 µg de SAH par voie intradermique.

Deuxième lot : Dix souris reçoivent une injection intradermique répartie en cinq points d'adjuvant de Freund mélangé, à parties égales, avec du sérum physiologique.

Troisième lot : Dix souris reçoivent 100 µg de SAH mélangé à de l'adjuvant de Freund, par voie intradermique, répartis en cinq points.

Quatrième lot : Quinze souris reçoivent une injection de 10 mg de SAH par voie péritonéale.

Cinquième lot : Seize souris reçoivent une injection de 10 mg de SAH par voie péritonéale et, dix jours plus tard, un mélange de 100 µg de SAH avec de l'adjuvant de Freund, par voie intradermique.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous où le numérateur indique le nombre de souris possédant des anticorps sériques et le dénonateur le nombre de souris en expérience.

	15 j.	30 j.	45 j.	60 j.	90 j.	120 j.	135 j.	180 j.
(I) 100 µg SAH	0/10	0/10	0/10	–	–	–	–	–
(II) Freund	0/10	0/10	0/10	–	–	–	–	–
(III) 100 µg SAH + Freund	9/10	10/10	10/10	10/10	9/10	6/6	5/5	4/4
(IV) 10 mg SAH	0/15	0/15	0/15	1/14	1/11	3/11	4/10	3/4
(V) 10 mg SAH puis 100 µg SAH + Freund	0/16	1/16	2/16	5/15	7/14	6/13	5/11	4/6

On peut résumer l'ensemble de cette expérience de la façon suivante :

1° 100 µg de SAH seul ne fait pas apparaître d'anticorps alors que la même quantité d'antigène mélangé à l'adjuvant de Freund en suscite la synthèse.

2° L'adjuvant de Freund seul ne fait pas apparaître d'anticorps anti-SAH.

3° 10 mg de SAH qui est une dose paralysante puisqu'elle inhibe la réaction immunologique des souris du lot V par rapport à celles du lot III, ne fait pas apparaître d'anticorps chez les animaux inoculés pendant trois mois, après quoi l'on assiste à la réactivation immunologique spontanée qui est observée chez trois souris sur onze après quatre mois et trois souris sur quatre après six mois.

4° Le lot V nous indique que si l'on inocule l'adjuvant de Freund (les 100 µg de SAH ne jouent ici aucun rôle) aux souris qui ont reçu 10 mg de SAH, la réactivation immunologique spontanée est beaucoup plus précoce, puisqu'après deux mois, cinq souris sur quinze possèdent des anticorps sériques.

En comparant ces résultats avec ceux de Sercarz et Coons, on peut conclure que :

a. une dose unique de 10 mg de sérumalbumine est aussi effective que 350 mg inoculés en 40 jours pour inhiber la synthèse des anticorps spécifiques;

b. l'adjuvant de Freund diminue la durée de la paralysie immunitaire en favorisant la réactivation immunologique spontanée.

Il semble que l'adjuvant agisse comme dans les phénomènes de tolérance immunitaire ([11]) qui pourrait être assimilée à la paralysie immunitaire. On peut alors penser que la réponse immunologique caractérisée par l'apparition des anticorps est seulement fonction du rapport existant à tout instant entre le nombre de molécules d'antigène captées par les cellules immunologiquement compétentes et le nombre de ces cellules. La paralysie ou la tolérance s'observe lorsqu'il y a excès d'antigène et l'adjuvant de Freund rétablit l'équilibre en suscitant la multiplication cellulaire.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) L. Felton, *J. Immunol.*, 61, 1949, p. 407.
(2) F. J. Dixon et P. H. Maurer, *J. Exp. Med.*, 101, 1955, p. 245.
(3) Hanan et Oyama, *J. Immunol.*, 73, 1954, p. 49.
(4) M. L. Chase, *Ann. Rev. Microbiol.*, 13, 1959, p. 349.
(5) N. Mitchison, *Immunology*, 5, 1962, p. 341.
(6) G. Terres et W. L. Hugues, *J. Immunol.*, 83, 1959, p. 459.
(7) G. J. Thorbecke, G. W. Siskind et N. Goldberger, *J. Immunol.*, 87, 1962, p. 147.
(8) G. W. Siskind, *Fed. Proc.*, 21, 1962, p. 34.
(9) E. E. Sercarz et A. H. Coons, *J. Immunol.*, 90, 1963, p. 478.
(10) A. Paraf, M. Fougereau et J. J. Metzger, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2852.
(11) A. Paraf, M. Fougereau et A. Bussard, *Colloque de Royaumont*, 1962, Éditions du C. N. R. S., 1963.
(12) D. W. Dresser, *Immunology*, 5, 1962, p. 378.

IMMUNOLOGIE. — *Sur l'accroissement de l'immunité antitoxique sous l'influence de l'addition de saponine à l'anatoxine staphylococcique.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Raymond Jensen** et **Claude Belin**, présentée par M. Clément Bressou.

En 1936, l'un de nous a montré avec P. Thibault (1) que, chez le Lapin comme chez le Cobaye, l'immunité antitoxique provoquée par un antigène tel que l'anatoxine diphtérique ou l'anatoxine tétanique est accrue dans des proportions notables lorsque cet antigène est additionné d'une substance telle que la saponine provoquant une vive inflammation locale.

Dans de nouveaux essais, nous avons étudié l'influence de la saponine sur la production de l'antitoxine staphylococcique chez le Lapin.

Nous avons utilisé quatre saponines de *Quillaja saponica* d'origine différente :

N° 1. D. M. H. (2) = 1/8 000;
N° 2. D. M. H. = 1/8 000;
N° 3. D. M. H. = 1/7 000;
N° 4. D. M. H. = 1/2 000.

25 lapins, dépourvus d'immunité antistaphylococcique d'origine naturelle et répartis en cinq séries de chacune cinq lapins, ont été immunisés de la façon suivante : trois injections, à quatre jours d'intervalle, de 1, 2 et 4 ml de l'anatoxine staphylococcique n° 4.208 [dose combinée hémolytique : + 0,20-0,25 (3)] seule (série I) ou additionnée de 1 p. 500 des saponines n° 1 (série II), n° 2 (série III), n° 3 (série IV) et n° 4 (série V).

Au cours de l'immunisation ont été notées, au point d'injection de l'antigène, les réactions suivantes :

Série I : Aucune réaction;
Série II : Réactions importantes, surtout après la 3e injection;
Série III : Réactions importantes, surtout après la 3e injection;
Série IV : Réactions faibles;
Série V : Réactions faibles.

Tous les animaux ont été saignés sept jours après la dernière injection et l'antitoxine staphylococcique titrée, par la méthode hémolytique (4), dans tous les sérums séparément et dans les mélanges des sérums de chaque série.

Le tableau I rend compte des résultats obtenus.

Il ressort de l'examen de ce tableau que l'addition de 1 p. 500 de saponine à l'antigène staphylococcique (anatoxine) favorise très nettement la production de l'antitoxine spécifique.

Toutefois les saponines nos 1 et 2 font preuve d'un pouvoir adjuvant et stimulant de l'immunité très supérieur à celui de la saponine n° 3 et surtout de la saponine n° 4, *ce qui indique qu'il faut faire un choix parmi les échantillons de saponine, de même provenance, destinés à être utilisés comme substances adjuvantes de l'immunité.*

TABLEAU I.

Antigène injecté.	Nos des lapins.	Titre antitoxique (en unités).
Série I : Anatoxine seule	35	+ 0,5 - 1
	37	+ 1 - 2
	43	+ 3 - 5
	45	+ 1 - 2
	49	+ 1 - 2
	Mélange sérums	+ 2 - 3
Série II : Anatoxine + saponine n° 1	53	+20 -30
	57	+ 7 -10
	59	+20 -30
	61	+20 -30
	63	+40 -50
	Mélange sérums	+20 -30
Série III : Anatoxine + saponine n° 2	65	+20 -30
	67	+15 -20
	71	+15 -20
	73	+15 -20
	75	+15 -20
	Mélange sérums	+15 -20
Série IV : Anatoxine + saponine n° 3	77	+ 5 - 7
	79	+ 5 - 7
	83	+ 5 - 7
	91	+15 - 20
	93	+ 5 - 7
	Mélange sérums	+ 7 -10
Série V : Anatoxine + saponine n° 4	95	+ 2 - 3
	97	+ 3 - 5
	99	+10 -15
	39	+ 3 - 5
	59	+ 5 - 7
	Mélange sérums	+ 5 - 7

Il est intéressant de noter que les saponines les plus actives sont celles qui ont donné les réactions les plus marquées, ce qui confirmerait l'opinion de G. Ramon selon laquelle les substances adjuvantes et stimulantes de l'immunité, qu'il a mises le premier en évidence, *nous tenons à le souligner* ([5]), agissent en raison de l'inflammation locale qu'elles provoquent au point d'injection de l'antigène auquel elles sont additionnées.

Nous cherchons à préciser si l'importance des réactions observées est liée au pouvoir hémolytique des échantillons de saponine utilisés.

(*) Séance du 24 juin 1964.

(1) P. Thibault et R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, 121, 1936, p. 718 et 748.

(2) D. M. H. = dose minimale hémolytique vis-à-vis d'une goutte d'érythrocytes de lapin, lavés trois fois et dilués au 1/3.

(3) C'est à dessein que nous avons utilisé une anatoxine staphylococcique de valeur antigène relativement faible.

(4) La méthode consiste à mettre en présence de la dose test hémolytique de toxine (dose déterminée vis-à-vis de l'unité antitoxique internationale) des doses variables de sérum, ce qui permet de déterminer la quantité de sérum capable de neutraliser la dose test hémolytique de toxine. Pour les détails de technique, consulter G. Ramon et R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 14, 1950, p. 161.

(5) En effet, on parle souvent de l'adjuvant de Freund — un adjuvant entre cent — lequel ne donne pas toujours d'aussi bons résultats que d'autres adjuvants connus depuis 1925, grâce à G. Ramon, et l'on semble oublier que c'est à ce dernier qu'on doit la découverte du principe des *substances adjuvantes et stimulantes de l'immunité*, lequel a reçu tant d'applications pratiques.

ERRATUM.

—

(*Comptes rendus* du 20 mai 1963.)

Note présentée le 1er avril 1963, de MM. *Charles Camichel* et *Louis Monferran*, Sur les tourbillons :

Page 4335, 7e ligne, *au lieu de* E, évaluation du colorant, *lire* E, évacuation du colorant.

Page 4335, 9e ligne, *au lieu de* il atteint son maximum en Cr, *lire* il atteint son maximum en Gr.

Page 4337, avant-dernière ligne du texte, *au lieu de* F = 18,80, *lire* Γ = 18,80.



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1963.

La parthénogenèse expérimentale chez les vertébrés et l'œuvre d'Eugène Bataillon (1864-1953), par ROBERT COURRIER. Padova, Universita degli studi Accademia patavina di scienze lettere ed arti, 1962; 1 fasc. 24,5 cm.

Quantum biochemistry, by BERNARD PULLMAN et ALBERTE PULLMAN. New York and London, Interscience publishers, 1963; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Protection contre les rayonnements. Recommandations de la Commission internationale de protection radiologique. Publication C. I. P. R. 1. *Rapport du Comité II sur la dose admissible en cas d'irradiation interne.* Publication C. I. P. R. 2. Traduit par Mme A. DUCHÈNE sous la direction de H. JAMMET. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 25,5 cm.

Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Vol. 1. *Europe* (sous la direction de PIERRE PRUVOST). Fasc. 3 *a*. *Angleterre. Pays de Galle. Écosse* (sous la direction de W. F. WHITTARD et S. SIMPSON). Fasc. 3 *a* X. *Jurassique* (sous la direction de D. T. DONOVAN et J. E. HEMINGWAY). — Fasc. 5. *Allemagne.* Fasc. 5 *c*. 1. *Carbonifère* (sous la direction de E. PAPROTH, R. TEICHMÜLLER et W. REMY. — *Europe.* Fasc. 5 *c*. 1. *Carbonifère d'Allemagne. Illustrations.* — Vol. VI. *Océanie* (sous la direction de JACQUES AVIAS). Fasc. 5. *Australie.* Fasc. 5 *f*. *Western Australia* (sous la direction de N. H. FISHER et L. C. NOAKES), by E. M. SMITH. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1963; 3 vol. et 1 pochette d'illustrations, 21 cm.

Les sols salés et alcalisés de la plaine du Zebra, par A. RUELLAN. Extrait des *Travaux de la Section de pédologie* : tomes 13-14, 1958-1959 de la Société des sciences naturelles et physiques du Maroc; 1 tirage à part, 24 cm.

Utilisation de la géomorphologie pour l'étude pédologique au 1/20 000 *de la plaine du Zebra* (*Basse Moulouya*), par A. RUELLAN. Extrait de la *Revue de géographie du Maroc*, nos 1 et 2, Rabat, 1962; 1 tirage à part, 27 cm.

École normale supérieure. Iran, 1963-1964; 1 fasc. 29,5 cm (en langue arabe).

Action catalepsigène des éthers méthyliques des mono- et polyphénolamines, par R. MICHAUX et W. G. VERLY, in *Life Sciences*, no 3, 1963. Pergamon Press, United States; 1 extrait, 27 cm.

The assay of total potassium in the human body, by P. DELWAIDE, W. G. VERLY, J. COLARD and R. BOULENGER, in *Health Physics*, vol. 9, 1963. Pergamon Press, Northern Ireland; 1 extrait, 24,5 cm.

Archives internationales de physiologie et de Biochimie, 1962, no 70, 1, p. 286 : *Différence de potentiel acides aminés et calcium au niveau de l'intestin grêle, de la tortue grecque*, par MICHELLE BAILLIEN et E. SCHOFFENIELS; p. 301 : *Distribution de l'alginase chez les mollusques et d'autres invertébrés*, par J. FRANSSEN et C. JEUNIAUX; p. 304 :

Action de la vératrine, de la cocaïne et de la stimulation électrique sur la synthèse des acides aminés dans la chaîne nerveuse ventrale du homard, par R. GILLES et E. SCHOFFENIELS; p. 307 : *Action comparée du pH sur l'activité des chitinases gastriques de Vertébrés*, par C. JEUNIAUX; p. 316 : *Recherches sur les sites actifs des membranes vivantes*, par E. SCHOFFENIELS; p. 318 : *Phénomènes de perméabilité au niveau de la peau des reptiles*, par R. R. TERCAFS; p. 321 : *Métabolisme de la carnitine et de la bétaïne crotonique chez l'embryon de poulet*, par W. G. VERLY, S. BRICTEUX-GRÉGOIRE, P. FLAMÉE et S. LIÉBECQ-HUTTER; 7 extraits, 24,5 cm.

Académie royale de Belgique. Bulletin de la classe des sciences, 5e série, tome XLVIII, 1962-9. Extrait. *Isologie, homologie, analogie et convergence en biochimie comparée*, par MARCEL FLORKIN. Bruxelles, Palais des Académies; 1 fasc. 25,5 cm.

Essays on the foundations of mathematics dedicated to A. A. FRAENKEL. Edited by Y. BAR-HILLEL, E. I. J. POZNANSKI, M. O. RABIN and A. ROBINSON. Jerusalem, at the Magnes Press, the Hebrew University, 1961; 1 vol. 25 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Origines du cholestérol du chyle mises en évidence par la méthode des indicateurs nucléaires*, par MADHUKUMAR VYAS. Thèse. Rapport C. E. A., nº 2 225. *Contribution à l'étude de l'écoulement des phases adsorbées. Enrichissement des mélanges gazeux binaires*, par JEAN-CLAUDE SAPET. Thèse. Rapport C. E. A., nº 2 263. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1962; 2 fasc. 27 cm.

Infecția cu micobacterii, de C. C. OPRESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 20,5 cm.

Stratigrafia eocenului din regiunea de la Sud-Vest de Cluj, de N. VLAÏCU-TĂTARÎM. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24 cm.

Conceptele figurale, de E. FISCHBEIN. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 21 cm.

Scurgerea fluidelor prin medii poroase neomogene, de T. OROVEANU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24 cm.

Institut des parcs nationaux du Congo et du Rwanda. Exploration du parc national de la Garamba. Mission H. de Saeger. Fasc. 38. *Pyrgotidæ* (Diptera otitoidea), par PAUL VANSCHUYTBROECK. Fasc. 39. 1. Genre *Stilicus* Latreille, par GASTON FAGEL. 2. *Brentidæ*, par ROGER DAMOISEAU. 3. *Sciomyzidæ. Sepedoninæ*, par JEAN VERBEKE. Bruxelles, 1963; 2 vol. 28 cm.

Id. Exploration du parc national Albert. Deuxième série. Fasc. 13. 1. *Sepsinæ*. 2. *Nemopodinæ*, *Meropliinæ* et *Toxopodinæ*. 3. *Celyphydæ*, par PAUL VANSCHUYTBROECK. Fasc. 14. *Les rongeurs du Ruwenzori et des régions voisines*, par XAVIER MISONNE. Fasc. 15. 1. *Geometridæ*. 2. *Noctuidæ*, by DAVID S. FLETCHER. Fasc. 16. 1. *Fulgoroidea*, par HENRY SYNAVE. 2. *Bostrychidæ*, par JEAN-MARIE VRYDAGH. 3. *Lepidoptera heterocera*, par SERGE G. KIRIAKOFF. Bruxelles, 1963; 4 vol. 28 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 JUILLET 1963

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

M. le PRÉSIDENT informe l'Académie qu'à l'occasion de la fête nationale, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 17 juillet au lieu du lundi 15.

CORRESPONDANCE.

Dans le cadre de la Commission de stratigraphie du Congrès géologique international, le Président du COLLOQUE DU JURASSIQUE adresse à l'Académie la traduction officielle relative aux travaux du COMITÉ NATIONAL SOVIÉTIQUE DE STRATIGRAPHIE.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. ROBERT COURRIER fait hommage à l'Académie d'un livre : *Terminology of Malaria and of Malaria eradication*, qui vient d'être édité par l'Organisation mondiale de la Santé (Genève, 1963) et qui lui a été remis lors de la réunion récente du Conseil scientifique de cet organisme.

M. WACLAW SIERPINSKI adresse en hommage à l'Académie une collection de tirés à part de Notes publiées par lui en divers recueils, et les deux Ouvrages suivants : *Introduction to the theory of sets and topology*, *Pythagorean triangles*.

M. ÉTIENNE VASSY, Président du Comité national français de Radioélectricité scientifique, adresse un exemplaire du *rapport du Comité national français de radioélectricité scientifique* qui sera présenté à la XIVe Assemblée de Tokyo du 9 au 20 septembre 1963.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° KATHARINA MANGOLD-WIRZ : *Biologie des Céphalopodes benthiques et nectoniques de la mer Catalane*.

2° Mémorial des sciences physiques : fascicule LXVII. ASSÈNE DATZEFF : *Sur le problème de la propagation de la chaleur dans les corps solides*.

3° *Noticias de Galapagos.* Publicado por la Fundacion Charles Darwin para las Islas Galapagos creada bajo los auspicios de la UNESCO, n° 1.

4° Commissariat à l'énergie atomique. Rapport n° 2095 : *Dosage de l'iode dans les milieux biologiques au moyen de l'analyse par radioactivation*, par DOMINIQUE COMAR. Rapport n° 2240 : *Contribution expérimentale à l'étude des paliers à gaz*, par GÉRALD GOBERT. Rapport n° 2260 : *Contribution à l'étude des propriétés catalytiques d'alumines stœchiométriques et non stœchiométriques. Catalyse de l'hydrogénation de l'éthylène et de la décomposition de l'acide formique*, par PAUL HILAIRE. (Thèses, Paris et Lyon.)

5° Academia Republicii populare Romîne : Institut de physique atomique : *Tehnica nucleară în sprijinul productiei.*

6° Id. A. MOGA, ST HĂRĂGUS : *Ateroscleroza.*

7° Académie des Sciences d'Estonie. Institut de zoologie et de botanique : *Salumetsade Majandamise küsimusi* (*Fragen der Bewirtschaftung der Hainwälder*).

8° Id. *Troudy Tallinskogo botanitcheskogo sada* (*Travaux du jardin botanique de Tallinn*). I.

9° Université de Kiev : A. F. BOGORODSKII : *Ouravnenija polja Einchteĭna i ikh primenenie v astronomiï* (*Équations du champ d'Einstein et leurs applications en astronomie*).

10° *Arquivo do instituto Gulbenkian de Ciência.* (Lisboa). Volumes 1 et 2.

11° Académie des sciences de Géorgie : *Vestnik botanitcheskogo Obchtchestva Grouzinskoï SSR.* Volume 1.

12° *Observations of radioactivity :* published by the Finnish meteorological office, n° 1.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **GEORGES DEJARDIN** est élu Correspondant pour la Section de Physique en remplacement de M. *Gabriel Foëx*, décédé.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité Secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national, la délégation française au Congrès et à l'Assemblée générale de l'**UNION INTERNATIONALE DE CRISTALLOGRAPHIE** qui se tiendront à Rome en septembre 1963 est ainsi composée :

M. **JEAN WYART**, Membre de l'Académie, Président de la délégation, MM. **ANDRÉ AUTHIER, ERWIN BERTAUT, LUCIEN CAPELLA,** Mlle **YVETTE CAUCHOIS,** MM. **JOSÉ CLASTRE, DANIEL CRIBIER, HUBERT CURIEN, GEORGES DEICHA, JACQUES DESPUJOLS, PIERRE DUCROS, PAUL DURIF, GÉRARD VON ELLER, JEAN FALGUEI-**

RETTES, EDMOND FRIEDEL, ROBERT GAY, Mme HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD, MM. STANISLAS GOLDSZTAUB, ANDRÉ GUINIER, ANDRÉ HERPIN, Mme MARIANNE LAMBERT, MM. YVES LE CORRE, CHARLES LEGRAND, Mme CLAUDINE PASCARD-BILLY, M. PAUL PERIO, Mlle THÉRÈSE PETITPAS, MM. CLAUDE RERAT, ALEXANDRE RIMSKY, ADOLPHE-JEAN ROSE, SKOULIOS, Mlle CÉCILE STORA, MM. MAX TOURNARIE, GEORGES TSOUCARIS.

Après discussion, l'Académie des Sciences adopte la sixième série suivante des suggestions du COMITÉ CONSULTATIF DU LANGAGE SCIENTIFIQUE.

1. Le Comité recommande l'orthographe *sectoriel* (sectoral ou sectorial n'étant pas admis) pour désigner les grandeurs associées à la division de la surface de la sphère en secteurs. Exemple : harmonique sectoriel.

2. Le terme *délivrer* ne doit pas être utilisé pour désigner la production ou la réalisation d'un phénomène. Le terme correct à employer est suivant le cas *émettre*, *produire* ou *fournir*.

3. Le Comité rappelle que l'orthographe originale du nom du savant qui a découvert le rayonnement X est RÖNTGEN. Par suite, le Comité demande que cette orthographe soit adoptée pour désigner l'unité de rayonnement X et dans tous les termes dérivés. Les orthographes « Rœntgen » ou « Roentgen » ne doivent pas être utilisées.

4. Le mot *obsolescence* est admis avec le sens d' « évolution tendant à rendre périmé ». (Dépréciation d'un appareillage tendant à le rendre périmé du seul fait de l'évolution de la technique.)

5. Le mot *programme* est adopté avec le sens « ensemble d'instructions, de données ou d'expressions nécessaires à l'exécution d'une suite d'opérations déterminées demandées à un calculateur ou à un appareillage automatique ».

La *programmation* est la préparation d'un programme.

Le *programmeur* est l'agent chargé de la préparation du programme.

On appellera program*m*ateur un appareil dont les signaux de sortie commandent l'exécution d'une suite d'opérations correspondant à un programme.

6. Aux sens usuels du mot *code* le Comité ajoute les définitions :

« système de symboles permettant de représenter une information »;

« ensemble de règles permettant de transcrire une information exprimée au moyen d'un système de symboles dans un autre système de symboles ».

7. L'emploi du mot *contrôle* avec le sens « ensemble des actions de commande qui régissent une suite d'opérations » n'est pas admis. Les termes *conduite* ou *commande* doivent être utilisés.

8. L'Académie adopte l'expression « élément *de* logique » de préférence à « élément logique » pour désigner un élément d'appareillage automatique ne pouvant se trouver que dans l'un ou l'autre de deux états.

9. Le Comité propose pour équivalent du terme anglais *flow-diagram* utilisé pour désigner un schéma conventionnel mettant en évidence la succession des pas ou phases d'un programme ou d'un processus automatique l'expression :

organigramme.

10. Il est recommandé, pour équivalent du terme anglais *engineering* l'emploi suivant le cas des expressions :

génie industriel,
génie civil.

11. L'Académie admet l'orthographe « *v*obulation », « *v*obulateur » (*wobu*lateur, *wobbu*lateur n'étant pas admis) avec les définitions :

« *vo*bulation » (ululation) : modulation de fréquence par une oscillation dont la fréquence fondamentale est très basse par rapport à la fréquence porteuse;

« *vob*ulateur » : générateur de courant à fréquence acoustique ou radioélectrique dont la fréquence varie périodiquement entre deux limites fixes de façon à permettre l'étude du fonctionnement d'un appareil dans la bande de fréquence comprise entre ces limites.

12. L'introduction en français du mot *standard* est écartée. L'équivalent à utiliser est :

a. comme substantif, le mot *étalon* qui est son sens exact;

b. comme adjectif, dans les expressions « élément standard », « conditions standard », il doit être remplacé par *normalisé* : *élément normalisé, conditions normales.*

13. L'Académie adopte l'adjectif *radicalaire* avec la définition : « réaction (chimique) radicalaire : réaction chimique dans laquelle il y a formation de radicaux libres ». (Radica*liq*ue n'étant pas admis.)

14. Les dosages utilisés en chimie analytique emploient généralement une solution titrante, antagoniste du corps à doser : solution oxydante pour le dosage des réducteurs et *vice versa*, etc. : les dosages par l'iode sont appelés tantôt *iodométriques* et tantôt *iodimétriques....*

Après discussion, le Comité a admis la nécessité de distinguer dans le langage scientifique les deux opérations :

dosage *par*...,
dosage *de*.....

Pour éviter les ambigüités ou les conflits avec les divers usages établis, le Comité recommande l'*union des racines par la voyelle* o *dans tous les cas de dosage de....*

On écrira :

iod*o*métrie	pour le dosage	*de* l'iode,
mangan*o*métrie	»	*du* manganèse,
chlor*o*métrie	»	*du* chlore.

L'emploi de la voyelle de réunion *i* est déconseillé.

Dans le cas où une substance est utilisée *pour* le dosage, on écrira explicitement cette opération :

dosage par l'iode,
dosage par le chlore.

15. Le Comité propose l'introduction du terme *protométrie* pour désigner indifféremment les opérations antagonistes de dosage *des* acides *par* les bases titrées ou de dosage *des* bases *par* les acides titrés pour lesquelles on emploi le plus souvent en les confondant les termes d'acidimétrie et d'alcalimétrie.

PROTOMÉTRIE, Protométriques (dosages) : Ensemble des méthodes de dosage fondées sur la neutralisation acide-base et mettant en jeu l'échange d'un proton. Ce terme remplacera les mots d'Acidimétrie et Alcalimétrie, terminologie équivoque qui ne précise pas s'il s'agit du dosage de l'acide par la base, ou de l'inverse. On le réservera naturellement aux acides et bases « protoniques », et l'on écartera son emploi pour les « acides de Lewis » non hydrogénés, d'ailleurs rarement rencontrés dans la chimie analytique usuelle.

Il accepte également les termes associés à l'ionisation du proton en solution.

PROTOLYSE, Protolytique : Ces termes sont relatifs à l'ionisation dans un solvant d'une espèce chimique hydrogénée libérant un proton.

APROTIQUE : se dit d'un solvant indifférent au proton (qui manifeste une tendance médiocre à le fixer ou à le perdre).

16. Le terme *conformères* proposé pour désigner certaines molécules de structures associées n'est pas accepté. On utilisera dans ce cas l'expression *isomères de rotation.*

17. L'Académie décide d'orthographier *deutérié*, l'adjectif indiquant la fixation d'un atome de deutérium, « deu*téré* » n'étant pas admis.

18. Le terme *métallation* est admis avec la définition *processus conduisant à la fixation d'un atome de métal.*

Le verbe « métaller » et l'adjectif « métallé » ne sont pas acceptés.

19. Le Comité rejette l'introduction de l'expression « pouvoir glaçogène de l'air », grandeur définie par le « nombre de cristaux de glace apparaissant par litre d'air à une température donnée dans un nuage déterminé ». L'Académie propose d'utiliser dans ce sens l'expression « pouvoir glac*i*gène de l'air ».

20. Elle propose de désigner sur les cartes météorologiques les lignes d'égale vitesse des vents sous le nom de *lignes isocinétiques.*

21. Le terme *pesticide* est admis avec la définition : « substance ou produit chimique capable de détruire des éléments vivants (microbiens, animaux ou végétaux) considérés comme nuisibles ou de s'opposer à leur développement ».

22. Le Comité suggère l'introduction du terme *monosperme* avec la définition : « semence monosperme : semence constituée par un glomérule ne contenant qu'une seule graine ». Toutefois, l'emploi de l'expression « semence monogerme » sera toléré dans le vocabulaire technique de la culture betteravière.

23. L'Académie recommande d'orthographier k*inétine* et non pas c*inétine* l'hormone agissant sur la multiplication cellulaire des végétaux. Cette substance isolée par MILLER et SKOOG en 1955 fut nommée par eux *Kinetin.*

La séance est levée à 17 h.

R. C.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge, modes de vibration et structure de tétrathionates métalliques.* Note (*) de MM. **Jean Lecomte**, **Clément Duval** et Mlle **Raymonde Franck**.

Ce travail comprend la préparation, à l'état de pureté, de six tétrathionates métalliques, l'étude de leur courbe de thermolyse et l'interprétation de leur spectre d'absorption infrarouge, en distinguant les vibrations de valence et de déformation de SO_3, la vibration entièrement symétrique et celles de déformation de l'ensemble des molécules.

Jusqu'à présent, sauf des spectres fort incomplets du tétrathionate de sodium en solution aqueuse ou sous forme de pastilles avec du bromure de potassium, publiés par P. J. Antikainen ([1]), et un spectre du même sel, en solution aqueuse, obtenu par Y. Garnier et C. Duval ([2]), on ne connaissait pas les spectres infrarouges des tétrathionates. Relativement aux spectres de diffusion (effet Raman) des mêmes substances, nous trouvons les raies du tétrathionate de sodium en solution aqueuse (H. Gerding et K. Eriks) ([3]) et celles du tétrathionate de potassium cristallisé (M. Eucken et J. Wagner) ([4]).

Comme termes de comparaison, il est commode d'utiliser les spectres de vibration des thiosulfates métalliques [infrarouge, d'après R. Duval et J. Lecomte ([5]); Raman, d'après plusieurs auteurs], des dithionates métalliques [infrarouge, d'après C. Duval et J. Lecomte ([6])]. Le travail précité d'Eucken et Wagner contient aussi les spectres Raman de di-, tri-, tétra- et pentathionates métalliques à l'état cristallisé, et celui de Gerding et Eriks, les mêmes renseignements pour des solutions aqueuses.

1. Les tétrathionates métalliques se présentent comme des composés difficiles à préparer et à conserver à l'état de pureté pendant longtemps. Nous avons réussi à en obtenir six d'individualité indiscutable, en utilisant deux procédés connus : *a.* la méthode de Fordos et Gélis ([7]), fondée sur l'oxydation d'un thiosulfate par l'iode, ce qui nous a fourni les sels de sodium, de potassium, de strontium et de baryum; *b.* celle de Foss ([8]) permettant d'obtenir les sels de magnésium et de calcium par double décomposition entre le tétrathionate de potassium et les perchlorates correspondants.

Les expériences de thermolyse ont été faites par chauffage dans l'air, sur 200 à 300 mg de produit sec, d'une manière linéairement croissante à 75, 150 et 300°/h, à l'aide de thermobalances Chevenard à enregistrement photographique ou à inscription graphique. Ce sont le palier final du sulfate et le poids du résidu qui permettent d'effectuer les calculs aux différents points des courbes. Celles-ci se séparent en deux groupes correspondant à la valence du cation : *Premier type* : sodium, potassium (en

notant toutefois que le sel de potassium est le seul parmi les six composés étudiés qui se présente à l'état anhydre). *Deuxième type :* magnésium, calcium, strontium, baryum.

Les courbes de thermolyse ont été interprétées dans le *Diplôme d'Études Supérieures* de l'une de nous [9].

2. Les spectres d'absorption infrarouges des tétrathionates en poudre ont été obtenus avec deux spectrographes Perkin-Elmer, l'un à simple faisceau et l'autre à double faisceau, munis respectivement de prismes de chlorure de sodium et de bromure de césium, ce qui permettait de couvrir sensiblement l'intervalle spectral de 2 300 à 350 cm^{-1}.

Les six tétrathionates étudiés donnent tous des bandes bien marquées dans les régions suivantes : 315, 380-400, 515-540, 615, 1020, 1050, 1200-1250 cm^{-1}. Principalement dans les régions de 530 et de 1200-1250 cm^{-1}, on observe parfois plusieurs pics distincts. De plus, certains tétrathionates donnent des bandes vers 400-440 et vers 1640 cm^{-1}. Les maximums, entre 1610 et 1640 cm^{-1}, semblent attribuables à l'eau de cristallisation, car ils n'apparaissent qu'avec les sels hydratés.

D'une façon générale, la comparaison avec les spectres de diffusion s'effectue mieux, lorsqu'il s'agit de solides plutôt que de solutions aqueuses. La multiplication des raies, dans ce dernier cas, ne semble explicable que par une altération du produit (oxydation, dismutation, hydrolyse).

3. Pour obtenir une interprétation des spectres d'absorption des tétrathionates, nous procéderons par comparaison avec ceux des ions sulfate, thiosulfate et dithionate qui ont déjà fait l'objet d'interprétations antérieures. Nous adopterons les notations de vibrations telles qu'elles sont indiquées dans le traité de Herzberg [10], en abandonnant les anciennes notations qui se trouvaient dans les publications antérieures de notre Laboratoire. D'une manière très schématique, la nomenclature s'obtient de la façon suivante :

Vibrations de SO_4^{--} :	ν_1.	ν_2.	ν_3.		ν_4.	
Type de vibration............	A_1 valence sym.	E déform. dégén.	F_2 (déform.) tripl. dégén.		F_2 (valence) tripl. dégén.	
Vibrations de $S_2O_3^{--}$:	ν_1.	ν_5.	ν_3.	ν_6.	ν_2.	ν_4.
Type de vibration............	A_1 valence sym. S-S	E déform. dégén.	A_1	E	A_1	E
			déform. SO_3		valence SO_3	
			sym.	dégén.	sym.	dégén.
Vibrations de $S_2O_6^{--}$:	ν_5.	ν_1.	ν_7.	ν_{10}.		
Type de vibration : vibration de valence de SO_3..........	A_{2u} antisym.	A_{1g} sym.	E_u dégén.	E_g dégén.		
Type de vibration : vibration de déformation............	ν_6. A_{2u}	ν_2. A_{1g}	ν_8. E_u	ν_{11}. E_g	ν_9. E_u	ν_{12}. E_g
	déform. SO_3		déform. (rotation plane)		déform. gauche	
	antisym.	sym.	dégén.	dégén.	dégén.	dégén.
Type de vibration.	ν_3. A_{1g} vibration de valence S-S	ν_4 A_{1u} vibration de torsion				

(Les types de vibration indiqués correspondent à une symétrie D_{3d} de l'ion $S_2O_6^{--}$, actuellement admise [(3) et (6)]; les vibrations ν_5, ν_7, ν_6, ν_9, ν_8 donnent seulement des bandes infrarouges; ν_1, ν_2, ν_3, ν_{10}, ν_{11}, ν_{12} seulement des raies Raman; ν_4 étant inactive dans les deux phénomènes.)

Pour les trithionates, les tétrathionates et les pentathionates, on peut partir des vibrations des dithionates, en y ajoutant celles de la chaîne des atomes de soufre (dans le premier cas, S-S-S, dans le deuxième S-S-S-S, et dans le troisième S-S-S-S-S). Il est illusoire, d'ailleurs, d'essayer de retrouver, dans les spectres d'absorption et de diffusion, les très nombreux modes de vibration nouveaux qui s'introduisent ainsi. Nous remarquerons seulement, qu'en se bornant aux vibrations de valence de la chaîne, il en existe respectivement une pour les dithionates, deux pour les trithionates, trois pour les tétrathionates et quatre pour les pentathionates.

Lorsqu'on établit le tableau des bandes d'absorption des composés, englobant les thiosulfates et les polythionates, *on peut constater immédiatement que les groupements* SO_3 *conservent leur individualité, ce qui se traduit par des positions spectrales des vibrations affectées seulement par des changements assez faibles.*

Pour les spectres Raman, on a porté, sans parenthèses, les nombres de Wagner et entre parenthèses ceux de Gerding.

Vibrations de valence de SO_3 (cm^{-1}).

Thiosulfates	965–1006 (ν_2) (symétrique)		1084–1132 (ν_4) (dégénérée)	
	coupl. antisym.	coupl. sym.	coupl. antisym.	coupl. sym.
Dithionates	981–990 (ν_5)	1102 (1092) (ν_1)	1194–1213 (ν_7)	1216 (1206) (ν_{10})
Trithionates	1011 (1033)?	1066 (1033)?	1190	1225
Tétrathionates { infrarouge	1012–1032	1035–1060	1190–1225	1240–1265
Tétrathionates { Raman	(1012)	(1042) 1049	1215	(1237) 1241
Pentathionates	–	1037 1025	(1108) 1211	1236

Vibrations de déformation de SO_3 (cm^{-1}).

Thiosulfates	624–675 (ν_6)	
	coupl. antisym.	coupl. sym.
Dithionates	583 (infrarouge) (ν_6)	710 (Raman) (ν_2)
Trithionates	612	691 (711)
Tétrathionates { infrarouge	604–619	–
Tétrathionates { Raman	(589)	663 (652)
Pentathionates	585	635

Vibrations de l'ensemble de la molécule (cm^{-1})

Thiosulfates	434–324 (ν_1)	(pas de vibrations correspondantes)			
Dithionates { infrarouge	–	353 (calc.)	474 (calc.)	502	–
Dithionates { Raman	293 (281)	–	–	–	556 (550)
	ν_3.	ν_8.	ν_{11}.	ν_9.	ν_{12}.
Trithionates : Raman	270	326 (336)	(460)	514 (521)	–
Tétrathionates { infrarouge	–	318	–	530	–
Tétrathionates { Raman	270 (260)	312 (310)	466 (—)	526 (527)	551 (549)
Pentathionates : Raman	–	295 (313)	480	–	545
	(vibration tot. sym.)	(déf. rot. antisym.)	(déf. rot. sym.)	(déf. gauche antisym.)	(déf. gauche sym.)

Quant à la chaîne des atomes de soufre, l'une des vibrations de valence a déjà été identifiée dans celle qui correspond à ν_3 des dithionates, l'autre se place probablement de la manière suivante :

Thiosulfates n'existe pas;

Dithionates » » ;

Trithionates (Raman) : 432 (388) cm^{-1};

Tétrathionates (infrarouge) : 395 cm^{-1}; (Raman) : 394 (388) cm^{-1};

Pentathionates (Raman) : 385 388 cm^{-1}.

Une troisième vibration de valence devrait apparaître à partir des tétrathionates. Elle ne se retrouve pas dans les spectres. En revanche, nous pensons qu'elle s'identifie avec la raie Raman des pentathionates à 495 504 cm^{-1}. Il semble impossible, dans l'état actuel de nos connaissances, de préciser les formes de vibration de valence de la chaîne sulfurée.

Les vibrations de déformation de la chaîne de rotation, de torsion, etc. n'ont pas été observées; elles se placeraient certainement dans des fréquences basses. Il est possible d'ailleurs qu'elles ne se manifestent que faiblement dans les spectres, conformément aux résultats trouvés par l'un de nous sur d'autres composés avec des chaînes d'atomes de soufre.

4. *Structure des polythionates.* — Dans l'article précité sur les dithionates (6), l'alternance entre les spectres d'absorption et de diffusion avait fait conclure à la liaison en quinconce des deux groupements SO_3. Ils se trouvaient tournés, l'un par rapport à l'autre, de 60° autour de l'axe S-S. Il en résulte l'existence d'un centre de symétrie, qui justifie l'alternance observée. Les symétries des différentes vibrations ont d'ailleurs été indiquées plus haut dans l'hypothèse de la symétrie D_{3d} de la molécule. Le travail de H. Gerding et K. Eriks (3) confirme les conclusions.

Cette symétrie assez élevée, avec un centre de symétrie disparaît avec les polythionates, car ceux-ci donnent une concordance entre les spectres d'absorption infrarouge et les spectres de diffusion. En particulier, nos résultats s'accordent très bien avec ceux d'une étude générale de Foss (11) sur la structure de la chaîne S-S-S-S élaborée par röntgénographie, où celle-ci apparaît comme tordue en faisant disparaître les éléments de symétrie des dithionates et, entre autres, ceux de la chaîne S-S-S.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) P. J. ANTIKAINEN, *Suomen Kemistilehti*, 31-B, 1958, p. 223-225.
(2) Y. GARNIER et C. DUVAL, *J. Chromatography*, 2, 1959, p. 72-75.
(3) H. GERDING et K. ERIKS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 69, 1950, p. 724.
(4) M. EUCKEN et J. WAGNER, *Acta Phys. Austriaca*, 1, 1948, p. 339-345.
(5) R. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 988.
(6) C. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 42 et *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11, 1944, p. 376-384.
(7) M. J. FORDOS et A. GÉLIS, *Comptes rendus*, 15, 1842, p. 922.
(8) O. FOSS, *Det kongelige norske videnskabers Selskab*, 14, 1941, n° 20, p. 75-77.
(9) R. FRANCK, *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 18 juin 1963.
(10) G. HERZBERG, *Molecular spectra and molecular structure*, Van Nostrand Company Inc., New-York, 1956.
(11) O. FOSS, *Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 802-803.

(*Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne et Laboratoire de Recherches micro-analytiques, E.N.S.C.P., Paris.*)

VIROLOGIE. — *Études expérimentales chez le Singe* Cynomolgus *de la pénétration dans l'organisme du virus poliomyélitique pulvérisé par voie nasale.* Note (*) de MM. **Robert Debré**, **André Boué**, Mmes **Victoria Drouhet** et **Édith Bargeton**.

L'inoculation expérimentale du poliovirus par pulvérisation nasale provoque chez le Singe *Cynomolgus* une infection poliomyélitique toujours paralytique. L'étude de la pénétration virale montre que le virus avant la phase de virémie, emprunte à la fois la voie directe nerveuse, sensorielle et sensitive, et la voie lymphatique.

La voie nasale a été reconnue très tôt comme une voie possible pour l'infection expérimentale du Singe. Les premiers auteurs pensaient que le virus poliomyélitique ne pouvaient atteindre le système nerveux central que par une propagation directe par voie nerveuse (neuroprobasie); et les premières expérimentations utilisant la voie nasale confirmaient cette hypothèse (paralysie des singes, isolement du virus dans le bulbe olfactif) [Levaditi et Landsteiner ([1]), Flexner et Lewis ([2]), Flexner et Clark ([3])]. Plus tard, A. Sabin ([4]) trouve des lésions histologiques caractéristiques dans le bulbe olfactif au 4e jour.

Mais la possibilité d'infecter le singe par d'autres voies extra-nerveuses, et sans lésions du bulbe olfactif, fait penser à d'autres voies de pénétration du virus; Bodian ([5]), en démontrant l'existence d'une phase de virémie apporte une nouvelle conception du mode de cheminement viral. Depuis la découverte par J. Enders de la culture *in vitro* du poliovirus sur des cellules humaines extra-neurales, l'hypothèse de la multiplication du virus en dehors du système nerveux central a pris plus d'importance. Les recherches qu'a permis cette nouvelle méthode d'investigation, tant en épidémiologie qu'en expérimentation, ont montré : au début de l'infection humaine, la présence du virus au niveau du pharynx, mais surtout la constance, l'abondance et la durée de l'élimination virale par les selles. La contamination orale par l'infection d'origine fécale a été généralement retenue; mais la voie aérienne ne peut être complètement rejetée et nous avons voulu, avec les méthodes d'investigations dont nous disposons aujourd'hui, reprendre l'étude de ce mode de contamination pour lequel plaident la diffusion rapide et étendue du virus dans les collectivités et la possibilité de sa survie dans l'air. Nous avons choisi pour notre étude l'inoculation par pulvérisation nasale du singe.

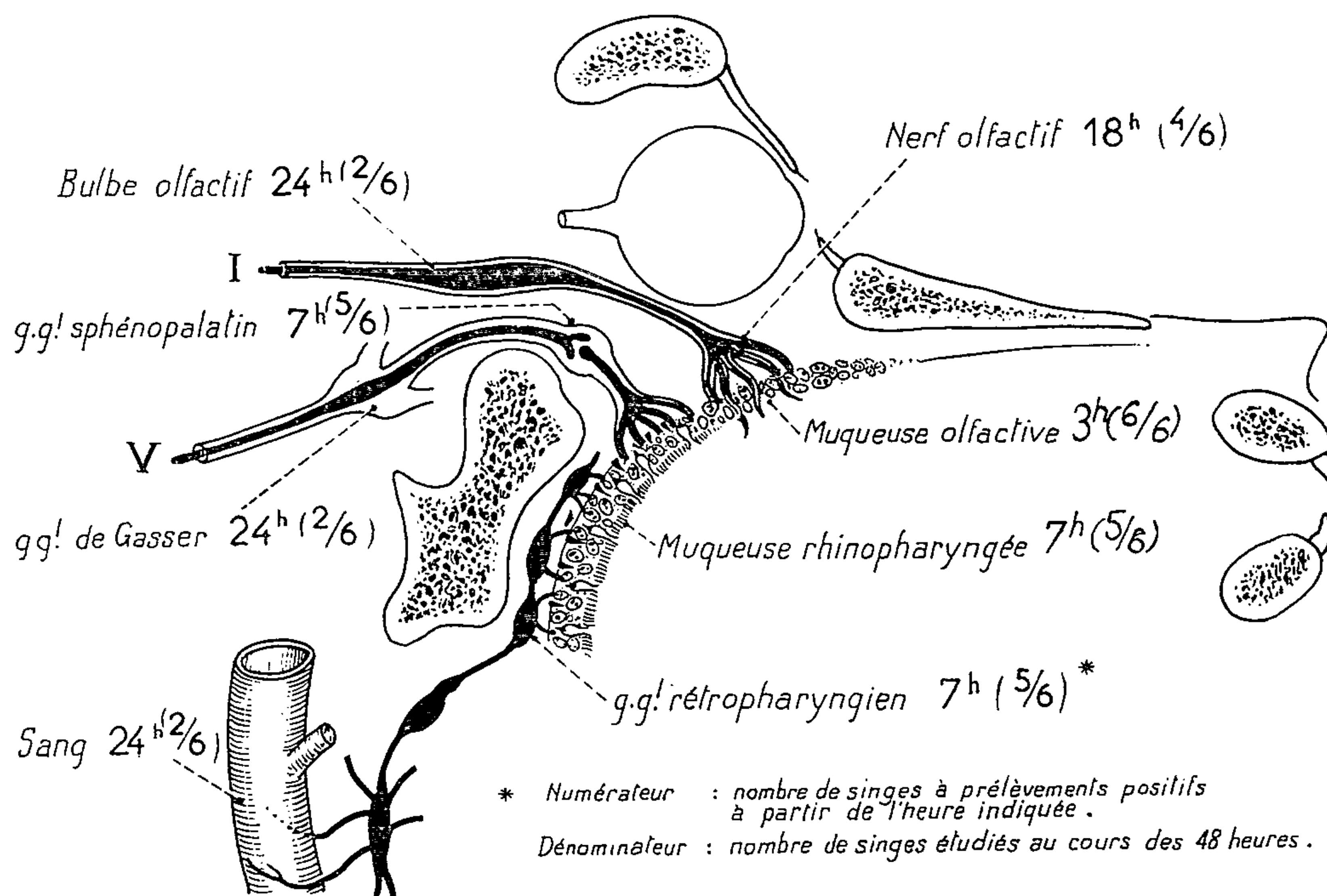
Technique d'inoculation. — Nous nous sommes efforcés de réaliser une technique d'inoculation qui ne s'éloignerait pas trop de la contamination interhumaine par voie aérienne. Nous avons donc cherché à éviter les traumatismes. L'inoculation a été réalisée par la pulvérisation d'une suspension virale grâce à un pulvérisateur nasal qui, introduit dans la

narine, réalise un aérosol avec la suspension virale. La dose de virus inoculée a été importante, comprise entre 1 et 5 millions de doses D. I. C. T. 50 de la souche Mahoney, souche très virulente.

Évolution clinique. — De nombreux auteurs ont déjà utilisé la voie nasale pour provoquer une poliomyélite paralytique chez le Singe et, pour ne pas répéter leurs travaux, nous n'avons laissé l'infection poliomyélitique se développer jusqu'à la paralysie que chez deux singes qui ont montré une paralysie respectivement le 7e et le 10e jours (singes n°s 1 et 2)

Nous nous sommes particulièrement attachés à l'étude de la propagation du virus poliomyélitique dans l'organisme.

PÉNÉTRATION DU POLIOVIRUS APRÈS PULVÉRISATION NASALE
ÉTUDE DANS LES PREMIÈRES 48 HEURES



Pour étudier le cheminement du virus poliomyélitique à la suite de son introduction par la voie nasale, les singes ont été sacrifiés dans les heures qui ont suivi l'inoculation et une dissection attentive des voies de pénétration possibles du virus a été faite. Sur chaque organe ou fragment d'organe prélevé nous avons fait des recherches virologiques en vue d'isoler le virus.

Étude virologique. — L'examen virologique nous a donné les résultats suivants : le virus est présent dans la gorge et dans les selles dès le jour de l'inoculation et jusqu'à la paralysie; le virus passe dans le sang dès le 2e jour; le virus est retrouvé dans les prélèvements effectués à l'autopsie sur le système nerveux central. Nous donnons dans le tableau I les résultats de ces recherches.

TABLEAU I.

Inoculation par voie nasale.

Résultats des isolements de virus.

Prélèvements dans lesquels le virus a été recherché.	Heure du sacrifice.			
	3 h.	7 h.	18 h.	24 h.
Sang		o	o	+
Muqueuses :				
Conjonctivale				o
Nasale	+	+	+	+
Olfactive	o	+	+	+
Pharyngée	o	+	o	+
Iléale		o	o	+
Lymphatiques :				
Ganglion rétro-pharyngien		+		o
Amygdales	o	o	o	D : o G : +
Ganglion mésentérique		o		
Système nerveux :				
Ganglion sphéno-palatin		+	+	+
Nerf olfactif		o	+	+
Bulbe olfactif	o	o	o	+
Ganglion de Gasser	o	o	o	+
IXe paire				o
X^e^ paire				o
Nerf sympathique cervical				o
Hémisphère cérébral	o	o		o
Cervelet				o
Bulbe et tronc cérébral		o		o
Selles			+	+

L'analyse des résultats nous permet de faire les constatations suivantes :

A. *A la* 3e *heure* le virus est retrouvé sur la muqueuse nasale, là où il a été introduit par pulvérisation.

B. *A la* 7e *heure* le virus est présent au niveau de toutes les muqueuses : nasale, olfactive et pharyngée, et l'on trouve déjà le virus dans le système lymphatique, au niveau du ganglion rétro-pharyngien ainsi que dans le système nerveux, au niveau du ganglion sphéno-palatin.

C. *A la* 18e *heure* on trouve le virus dans les selles, mais surtout une nouvelle voie nerveuse — la voie sensorielle — peut être décelée; le virus est en effet retrouvé dans le nerf olfactif.

D. *Dès la* 24e *heure* la diffusion virale est très importante. A ce moment le virus peut être isolé dans le sang, dans le ganglion de Gasser, dans le bulbe olfactif, les amygdales. Malgré la virémie (qui ne comporte qu'un faible taux de virus), les autres territoires nerveux ne contiennent pas de virus, ce qui donne une certaine valeur aux isolements faits dans le bulbe olfactif et le ganglion de Gasser.

On peut donc penser qu'au cours des 24 premières heures qui suivent la pénétration du virus par voie nasale, *le virus a emprunté toutes les voies possibles* et a déjà réalisé une invasion importante de l'organisme par le rhino-pharynx, le tube digestif, par les voies lymphatique et sanguine, par les voies nerveuses sensitive ou sensorielle.

Étude anatomique. — Sur les prélèvements où il a été possible de démontrer la présence du virus au cours des 24 premières heures suivant l'inoculation, l'examen histologique ne nous a montré aucune modification visible qui pourrait être attribuée à la multiplication virale. En particulier, les muqueuses nasale, olfactive et pharyngée paraissent normales. L'examen systématique des bulbes olfactifs pratiqué chez des animaux inoculés d'un seul côté nous a montré la présence de lésions du seul côté inoculé; l'examen histologique des animaux sacrifiés à la phase paralytique nous a montré des lésions caractéristiques de la poliomyélite.

Dans l'étude présente, nous n'avons retenu que les résultats pendant la phase pré-virémique, pour essayer de saisir la voie la plus rapide pour sa progression vers le système nerveux central.

Dans ces conditions nous n'avons pu mettre en évidence de façon claire le premier site de l'implantation du virus. La présence même de virus à un titre élevé au niveau des muqueuses nasale, olfactive et pharyngée, ne permet pas de déterminer avec précision le lieu réel de la multiplication virale, car l'absence de modifications histologiques n'exclut pas la possibilité de multiplication du virus sur ces tissus.

Au cours de cette phase pré-virémique, le virus est retrouvé simultanément dans les voies nerveuses et lymphatiques. Les lésions unilatérales trouvées au niveau du bulbe olfactif plaident en faveur du passage et de la multiplication du virus par la voie nerveuse. Mais la rapidité de la progression du virus ne nous a pas permis de discerner l'importance relative de la voie nerveuse et de la voie lymphatique.

(*) Séance du 24 juin 1963.
(1) C. Levaditi et K. Landsteiner, *C. R. Soc. Biol.*, 68, 1910, p. 47.
(2) S. Flexner et P. A. Lewis, *J. A. M. A.*, 54, 1910, p. 1140.
(3) S. Flexner et P. F. Clark, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 10, 1912, p. 1.
(4) A. B. Sabin, *Amer. J. Dis. Child.*, 60, 1940, p. 1313.
(5) D. Bodian, *Amer. J. Hyg.*, 55, 1952, p. 414.

(Laboratoire de Virologie de la Société d'Études et de Soins pour les Enfants Poliomyélitiques, Château de Longchamp, Bois de Boulogne, Paris, 16e.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Groupes et hypergroupes homomorphes à un demi-hypergroupe.*

Note (*) de M. **Maurice Koskas**, présentée par M. Gaston Julia.

On définit plusieurs familles de complexes dans un demi-hypergroupe, et l'on introduit la notion d'équivalence principale. Celle-ci permet de déterminer les hypergroupes et les groupes homomorphes à un demi-hypergroupe.

1. Résiduation. Complexes remarquables d'un demi-hypergroupe. — Dans ce paragraphe, H est un demi-hypergroupe ([5]) fixé, dont la loi de composition est représentée par $\star$; A est un complexe de H.

Définitions. — Soit B un complexe de H. Nous posons

$$A \cdot\!\cdot B = \{x \in H \mid B \star x \subseteq A\}; \qquad A \mathbin{.\!\cdot\!\cdot} B = \{x \in H \mid (B \star x) \cap A \neq \emptyset\}.$$

On définit de même $A \cdot\!. B$ et $A \mathbin{\cdot\!\cdot\!.} B$.

Nous dirons que A est *complet* si

$$(x_1 \star \ldots \star x_n) \cap A \neq \emptyset \Rightarrow x_1 \star \ldots \star x_n \subseteq A.$$

Proposition. — *L'ensemble* $\mathcal{C}$ *des complexes complets de* H *et de la partie vide est un sous-treillis complet, complémenté de* $\mathcal{P}$(H). *On a, de plus,*

$$A \in \mathcal{C}, \quad B \subseteq H \Rightarrow A \cdot\!\cdot B, \quad A \mathbin{.\!\cdot\!\cdot} B \in \mathcal{C}.$$

. Fermeture de Moore associée a $\mathcal{C}$.

Proposition. — *Le plus petit complexe complet contenant* A *est la réunion des complexes* A_n *de la suite croissante :* $A_1 \subseteq A_2 \subseteq \ldots \subseteq A_n \subseteq \ldots$ *définie par récurrence de la manière suivante :*

$$A_1 = A; \quad \ldots, \quad A_{n+1} = \{x \in H \mid \exists x_1, \ldots, x_p \in H : x \in x_1 \star \ldots \star x_p, \ (x_1 \star \ldots \star x_p) \cap A_n \neq \emptyset\}.$$

La fermeture de Moore ainsi définie est notée $\mathcal{O}_H$. Avec les notations précédentes, on a

$$\mathcal{O}_H(A) = \bigcup_{n=1}^{\infty} A_n.$$

Proposition :

$$\forall x, y \in H, \quad \mathcal{O}_H(x \star y) \supseteq (\mathcal{O}_H(x) \star y) \cup (x \star \mathcal{O}_H(y));$$
$$y \in \mathcal{O}_H(x) \Leftrightarrow x \in \mathcal{O}_H(y).$$

Proposition. — *La plus fine équivalence fortement régulière* ([5]) *de* H *est la relation* ρ_H *définie par*

$$\forall x, y \in H, \quad x \rho_H y \Leftrightarrow \forall A \in \mathcal{C}, \quad x \in A \Leftrightarrow y \in A;$$

on a

$$x \rho_H y \iff x \in \mathcal{O}_H(y).$$

DÉFINITIONS. — A est dit *réflectif* si

$$\forall x, y \in H, \quad (x \star y) \cap A \neq \emptyset \Rightarrow (y \star x) \cap A \neq \emptyset$$

A est dit *unitaire à gauche* si

$$\forall a \in A, x \in H : \quad (a \star x) \cap A \neq \emptyset \Rightarrow x \in A.$$

Un complexe unitaire à gauche et à droite est dit *unitaire*.

Remarque. — Dans la théorie des demi-hypergroupes, on utilise aussi le mot « fermé » à la place du mot « unitaire ».

DÉFINITIONS. — On appelle *résidu à gauche* de A, la partie

$$\{x \in H \mid H \star x \subseteq H - A\} = {}_A W.$$

On définit de même le *résidu à droite*

$$W_A = \{x \in H \mid x \star H \subseteq H - A\}.$$

A est dit *net à gauche si* ${}_A W = \emptyset$.
Un complexe net à gauche et à droite est dit *net*.

A est dit *fortement net à gauche* si

$$\forall x, y \in H, \quad \exists u, v \in H : \quad (u \star x) \cap A \neq \emptyset, \quad (u \star v \star y) \cap A \neq \emptyset.$$

PROPOSITION. — *Deux complexes de* H, *nets à gauche minimaux, sont équipotents.*

[Cette proposition généralise un théorème de P. Lefebvre ([2]). Elle peut s'établir en utilisant la théorie des hypertas ([3]).]

DÉFINITIONS. — A est dit un *idéal à gauche* si $H \star A \subseteq A$.

A est dit *quasi-fort* si

$$(u \star x) \cap A \neq \emptyset, \quad (u \star y) \cap A \neq \emptyset, \quad (v \star x) \cap A \neq \emptyset \Rightarrow (v \star y) \cap A \neq \emptyset.$$

A est dit *fort à gauche* si

$$(u \star x_1 \star \ldots \star x_n) \cap A \neq \emptyset, \qquad (u \star y_1 \star \ldots \star y_m) \cap A \neq \emptyset,$$
$$(v \star x_1 \star \ldots \star x_n) \cap A \neq \emptyset \Rightarrow (v \star y_1 \star \ldots \star y_m) \cap A \neq \emptyset.$$

Un complexe fort à gauche et à droite est dit *fort*.

Pour un complexe complet, les notions de force à gauche, de force à droite et de quasi-force sont confondues.

A est dit *multiplicativement fermé* si $A \star A \subseteq A$.

On appelle *équivalence principale à droite associée à* A, la relation d'équivalence définie sur H de la façon suivante :

$$x \mathcal{R}_A y \iff A \mathbin{.\cdot} x = A \mathbin{.\cdot} y.$$

On définit, de même, ${}_A\mathcal{R}$.

A est dit symétrique si $\mathcal{R}_A = {}_A\mathcal{R}$.

Proposition. — *Si* A *est complet et multiplicativement fermé, les conditions suivantes sont équivalentes :*

a. A *est symétrique, fort, unitaire;*

b. A *est unitaire et réflectif;*

c. $a \star x \star b \subseteq A$, $a \star b \subseteq A \Rightarrow x \in A$.

Lorsque ces conditions sont réalisées, A *est fortement net, ou a un résidu qui est un idéal et un complexe complet de* H.

Définition. — H est dit *faiblement abélien* si

$$\forall x, y \in H, \quad (x \star y) \cap (y \star x) \neq \emptyset.$$

Proposition. — *Si* H *est faiblement abélien, et possède une unité scalaire e, la fermeture complète de* $\{e\}$ *est le plus petit complexe multiplicativement fermé, complet, réflectif, unitaire de* H.

2. Hypergroupes et groupes homomorphes a un demi-hypergroupe. — Il est possible de généraliser les résultats obtenus par P. Dubreil et R. Croisot dans l'étude des groupes homomorphes à un demi-groupe. Le cadre le plus général qu'on pourrait utiliser est celui fourni par la théorie des hypertas ([3]).

Définitions. — Un demi-hypergroupe H est dit *simplifiable* s'il vérifie :

$$(a \star x) \cap (a \star y) \neq \emptyset \;\Rightarrow\; x = y, \qquad (x \star a) \cap (y \star a) \neq \emptyset \;\Rightarrow\; x = y.$$

Un hypergroupe H est dit complètement régulier ([1]) s'il vérifie les conditions suivantes :

a. H possède une unité scalaire e;

b. $\{e\}$ est réflectif;

c. $\forall x \in H$, $\exists y \in H$ unique tel que $e \in x \star y$.

Proposition. — *Soit n un complexe d'un demi-hypergroupe* H, *multiplicativement fermé, unitaire, quasi-fort, réflectif, net. Alors* $\mathcal{R} = \mathcal{R}_n = {}_n\mathcal{R}$ *est une équivalence régulière de* H, *et* $H/\mathcal{R}$ *est un hypergroupe complètement régulier.*

Réciproquement, tout hypergroupe complètement régulier homomorphe à H *s'obtient de cette façon.*

Proposition. — *Soit n un complexe d'un demi-hypergroupe* H, *fort, symétrique, fortement net. Dans ces conditions,* $\mathcal{R} = \mathcal{R}_n = {}_n\mathcal{R}$ *est une équivalence régulière de* H, *et* $H/\mathcal{R}$ *est un hypergroupe simplifiable.*

Réciproquement, tout hypergroupe simplifiable homomorphe à H *s'obtient de cette façon.*

Proposition. — *Soit n un complexe d'un demi-hypergroupe* H, *multiplicativement fermé, net, complet, unitaire, réflectif. Dans ces conditions,* $\mathcal{R} = \mathcal{R}_n = {}_n\mathcal{R}$ *est une équivalence fortement régulière de* H, *et* $H/\mathcal{R}$ *est un groupe.*

Réciproquement, tout groupe homomorphe à H *s'obtient de cette façon.*

. . . .

3. Applications au demi-hypergroupe d'associativité d'un groupoïde. — Nous avons associé à tout groupoïde G, un demi-hypergroupe noté H (G), appelé demi-hypergroupe d'associativité de G ([4]).

Nous noterons à l'aide d'une étoile (★) la loi de composition de H (G).

Proposition. — *Soit* φ *un homomorphisme d'un groupoïde* G *dans un groupoïde* G'. *Dans les demi-hypergroupes d'associativité de* G *et de* G' *on a*

$$\forall x, y \in G : \quad \varphi(x \star y) \subseteq \varphi(x) \star \varphi(y).$$

Cette inégalité devient une égalité lorsque φ *vérifie la condition*

$$\forall A \subseteq G, \quad A \text{ associatif dans } G \quad \Rightarrow \quad \varphi(A) \text{ associatif dans } G'.$$

Corollaire. — *Avec les notations de la proposition précédente, et lorsque* G *et* G', *sont des quasi-groupes,* φ *est un homomorphisme d'hypergroupe de* H (G) *dans* H (G').

Remarque. — Il résulte de ce corollaire qu'on peut définir un foncteur de la catégorie des quasi-groupes dans la catégorie des hypergroupes.

Proposition. — *a. Les complexes associatifs d'un groupoïde* G *sont les complexes complets de* H (G).

b. Les équivalences associatives et régulières de G *sont les équivalences fortement régulières de* H (G).

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) M. Dresher et O. Ore, *Amer. J. Math.*, 60, 1938, p. 705-733.

(2) P. Lefebvre, *Annali of Matematica*, 4e série, 59, 1962, p. 77-163.

(3) P. Grillet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2739.

(4) M. Koskas, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4804.

(5) M. Koskas, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5477.

(*Fondation du Cambodge, Cité Universitaire, Paris* 14e.)

ALGÈBRE. — *Complexes $\rho^{\alpha,\beta}$-parfaits d'un demi-groupe. Étude de* $D/\rho_H^{\alpha,\beta}$.
Note (*) de Mlle **Josette Calais**, présentée par M. Henri Villat.

H étant un complexe d'un demi-groupe D, nous définissons les complexes $H\rho^{\alpha,\beta}$-parfaits par analogie avec les complexes parfaits d'un côté (2) ou bilatèrement parfaits (1). Nous étudions ensuite la structure de l'ensemble quotient D/ρ_H^{α} lorsque H est ρ^{α}-symétrique et de l'ensemble $D/\rho_H^{\alpha,\beta}$ dans deux cas particuliers.

Les notations utilisées ont été définies dans une Note antérieure (1).

1. Complexes $\rho^{\alpha,\beta}$-parfaits de D.

Définition 1.1. — Un complexe H de D est $\rho^{\alpha,0}$-parfait, s'il est $\rho^{\alpha,0}$-fort et si l'on a

$$(H\cdot h_1)\cap D^{\alpha}\cap(H\cdot h_2)\neq\emptyset$$

quels que soient h_1, $h_2\in H$. On définit de même un complexe $\rho^{0,\alpha}$-parfait ou $\rho^{\alpha,\beta}$-parfait ($\alpha\beta\neq 0$).

Nous énoncerons les propriétés pour $H\rho^{\alpha,0}$-parfait, celles relatives aux cas semblables s'en déduisant facilement.

Propriété 1.1. — Si H est $\rho^{\alpha,0}$-parfait, on a $W_H^{\alpha',0}=W_H^{1,0}$ pour tout $\alpha'\geqq 1$.

Théorème 1.1. — *Tout complexe* $H\rho^{\alpha,0}$-*parfait est contenu dans une classe* $U^{\alpha,0}$ *modulo* $\rho_H^{\alpha,0}$ *distincte de* $W_H^{\alpha,0}=W_H^{1,0}$.

Cette classe est un complexe parfait à gauche et l'on a

$$W_H^{1,0}=W_H^{\alpha',0}=W_{U^{\alpha,0}}^{1,0}=W_{U^{\alpha,0}}^{\alpha',0}\quad\text{pour tout } \alpha'\geqq 1.$$
$$\rho_H^{\alpha,0}=\rho_{U^{\alpha,0}}^{1,0}=\rho_{U^{\alpha,0}}^{\alpha',0}\quad\text{pour tout } \alpha'\geqq 1.$$

Propriété 1.2. — Tout sous-demi-groupe $S\rho^{\alpha,0}$-fort de D est $\rho^{\alpha,0}$-parfait.

Propriété 1.3.

1° S étant un sous-demi-groupe $\rho^{\alpha,0}$-fort de D, la classe $U^{\alpha,0}$ modulo $\rho_S^{\alpha,0}$ contenant S est l'ensemble des éléments $u\in D$ pour lesquels on a $su\in S$ pour tout $s\in S\cap D^{\alpha}$.

2° S étant un sous-demi-groupe $\rho^{\alpha,\beta}$-fort de D ($\alpha\beta\neq 0$), la classe $U^{\alpha,\beta}$ modulo $\rho^{\alpha,\beta}$ contenant S est l'ensemble des éléments $u\in D$ pour lesquels on a $sus'\in S$ pour tout couple $(s, s')\in(S\cap D^{\alpha})\times(S\cap D^{\beta})$.

Théorème 1.2.

1° S *étant un sous-demi-groupe* $\rho^{\alpha,0}$-*fort de* D, *la classe* $U^{\alpha,0}$ *modulo* $\rho_S^{\alpha,0}$ *contenant* S *est un sous-demi-groupe parfait à gauche, et c'est le plus petit sous-demi-groupe unitaire à gauche contenant* S.

2° S *étant un sous-demi-groupe* $\rho^{\alpha,\beta}$-*fort* ($\alpha\beta\neq 0$) *de* D, *la classe* $U^{\alpha,\beta}$ *modulo* $\rho_S^{\alpha,\beta}$ *contenant* S *est un sous-demi-groupe bilatèrement parfait, et c'est le plus petit sous-demi-groupe unitaire contenant* S.

Propriété 1.4. — Pour qu'un sous-demi-groupe $\rho^{\alpha,0}$-fort S de D coïncide avec la classe $U^{\alpha,0}$, il faut et il suffit que S soit unitaire à gauche.

Définition 2.4. — S étant un sous-demi-groupe $\rho^{\alpha,0}$-fort de D, la classe $U^{\alpha,0}$ modulo $\rho_S^{\alpha,0}$ contenant S est appelée enveloppe unitaire à gauche de S. On définit de même l'enveloppe unitaire à droite ou l'enveloppe unitaire d'un sous-demi-groupe S$\rho^{0,\beta}$-fort ou $\rho^{\alpha,\beta}$-fort.

Théorème 1.3. — S *étant un sous-demi-groupe* $\rho^{\alpha,0}$*-fort et* $\rho^{0,\alpha}$*-fort de* D, *on a*

$$U^{\alpha,0} \subseteq U^{0,\alpha} + W_S^{0,1} \quad et \quad U^{0,\alpha} \subseteq U^{\alpha,0} + W_S^{1,0}.$$

Théorème 1.4. — S *étant un sous-demi-groupe* $\rho^{\alpha,0}$*-fort et* $\rho^{0,\alpha}$*-fort de* D, *et si* $W_S^{1,0} \subseteq W_S^{0,1}$ *on a* $U^{0,\alpha} \subseteq U^{\alpha,0}$; *si* S *est équirésiduel, en particulier si* S *est net, on a* $U^{\alpha,0} = U^{0,\alpha}$.

Théorème 1.5. — *Si l'enveloppe unitaire à gauche* $U^{\alpha,0}$ *d'un sous-demi-groupe* $\rho^{\alpha,0}$*-fort* S *de* D *est unitaire à droite, on a pour tout* $a \in D$ *et tout* $u \in U^{\alpha,0}$, $au \equiv a\ (\rho_S^{\alpha,0})$.

Théorème 1.6. — *Si un sous-demi-groupe* S *de* D *est* $\rho^{\alpha,0}$*-fort,* $\rho^{0,\alpha}$*-fort et équirésiduel, son résidu* $W = W_S^{0,1} = W_S^{1,0}$ *est premier.*

Le théorème 1.5 n'est pas valable dans le cas $\alpha\beta \neq 0$, nous pouvons cependant le remplacer dans ce cas par la propriété suivante :

Propriété 1.5. — Si S est un sous-demi-groupe $\rho^{\alpha,\beta}$-fort ($\alpha\beta \neq 0$) de D, pour tout $u \in U^{\alpha,\beta}$, on a, si $a \in D$:

soit $au \in W_S^{0,1}$, soit $au \equiv a\ (\rho_S^{\alpha,\beta})$;

soit $ua \in W_S^{1,1}$, soit $ua \equiv a\ (\rho_S^{\alpha,\beta})$.

2. Étude de l'ensemble quotient $D/\rho_H^{\alpha,\beta}$.

1° $\alpha\beta = 0$: L'ensemble $D/\rho_H^{\alpha,\beta}$ n'est un demi-groupe que si l'équivalence $\rho_H^{\alpha,\beta}$ est régulière ([2]). Nous allons, pour étudier $D/\rho_H^{\alpha,\beta}$, généraliser les notions de complexe équirésiduel et de complexe symétrique ([2]).

Définition 2.1. — Un complexe H de D est dit ρ^{α}-équirésiduel, si $W_H^{\alpha,0} = W_H^{0,\alpha}$.

Si H est équirésiduel, il est ρ^{α}-équirésiduel pour tout $\alpha \geq 1$. La réciproque n'est pas exacte, comme le montre l'exemple suivant : D est défini par la table :

	a	*b*	*c*	*d*
a	*a*	*a*	*a*	*a*
b	*a*	*a*	*a*	*a*
c	*a*	*a*	*a*	*a*
d	*a*	*a*	*b*	*b*

Posons $H = \{b\}$. On a

$$W_H^{1,0} = \{a, b\}, \qquad W_H^{0,1} = \{a, b, c\} \qquad \text{et} \qquad W_H^{0,2} = W_H^{0,2} = D.$$

Définition 2.2. — Un complexe H de D et dit ρ^{α}-symétrique si

$$W_H^{\alpha,0} = W_H^{0,\alpha} \qquad \text{et si} \qquad \rho_H^{\alpha,0} = \rho_H^{0,\alpha}.$$

On posera, dans ce cas,

$$W_{II}^{\alpha} = W_{II}^{\alpha,0} = W_{II}^{0,\alpha} \quad \text{et} \quad \rho_{II}^{\alpha} = \rho_{II}^{\alpha,0} = \rho_{II}^{0,\alpha}.$$

Si H est symétrique, il est ρ^{α}-symétrique pour tout $\alpha \geqq 1$, la réciproque est fausse comme le montre l'exemple précédent. D'autre part, on sait ([2]) que H peut être équirésiduel sans être symétrique, ou bien peut vérifier $\rho_{II}^{1,0} = \rho_{II}^{0,1}$ sans être équirésiduel. Donc, d'une façon générale, H peut être ρ^{α}-équirésiduel sans être ρ^{α}-symétrique, ou bien peut vérifier $\rho_{II}^{\alpha,0} = \rho_{II}^{0,\alpha}$ sans être ρ^{α}-équirésiduel.

Théorème 2.1. — *Si* H *est ρ^{α}-symétrique et $\rho^{\alpha,0}$-fort et si, de plus,* $H \cap D^{\alpha+1} \cap W_{II}^{\alpha} = \emptyset$, H *est aussi $\rho^{0,\alpha}$-fort et il existe, dans* $(D/\rho_{II}^{\alpha}) - W_{II}^{\alpha}$, *un automorphisme* ψ *défini par*

$$\psi\ (X) = X', \qquad X' \cap D^{\alpha} = Q_{x}^{0,\alpha} \quad \text{pour } x \in X,$$
$$\psi^{-1}(X') = X, \qquad X \cap D^{\alpha} = Q_{x'}^{\alpha,0} \quad \text{pour } x' \in X'.$$

Nous supposerons $H \cap D^{\alpha-1} = \emptyset$ pour que l'ensemble D/ρ_{II}^{α} soit différent de W_{II}^{α}. Nous dirons que H est ρ^{α}-fort s'il est $\rho^{\alpha,0}$-fort et $\rho^{0,\alpha}$-fort. Nous dirons que H est ρ^{α}-parfait s'il est $\rho^{\alpha,0}$-parfait et $\rho^{0,\alpha}$-parfait.

Théorème 2.2. — *Si* H *est ρ^{α}-symétrique, net et $\rho^{\alpha,0}$-fort,* D/ρ_{II}^{α} *est un groupe. Le complexe* $H \cap D^{\alpha+1}$ *est ρ^{α}-symétrique, net, ρ^{α}-parfait et l'on a*

$$H \cap D^{\alpha+1} = V \cap D^{\alpha+1}, \quad \textit{où} \quad V = \psi(U) = \psi^{-1}(U),$$

U *étant l'élément unité du groupe* D/ρ_{II}^{α}.

Remarque. — On a pour $u \in U$, $Q_{u}^{\alpha,0} = Q_{u}^{0,\alpha}$ et, par conséquent, pour $v \in V$, $Q_{v}^{\alpha,0} = Q_{v}^{0,\alpha}$, mais cette propriété n'est pas vraie en général pour $x \in X \in D/\rho_{II}^{\alpha}$, X étant différent de U et de V.

Théorème 2.3. — *Si* S *est un sous-demi-groupe de* D, *ρ^{α}-symétrique, net et $\rho^{\alpha,0}$-fort,* D/ρ_{S}^{α} *est un groupe, l'élément unité est la classe* U *modulo* ρ_{S}^{α} *contenant* S *et l'on a* $Q_{x}^{\alpha,0} = Q_{x}^{0,\alpha}$ *pour tout* $x \in D$.

Étudions maintenant le cas où H est ρ^{α}-symétrique, $\rho^{\alpha,0}$-fort non net.

Définition 2.3. — On appelle nœud à droite de D/ρ_{II}^{α}, l'ensemble N_{d}^{α} des éléments X de D/ρ_{II}^{α} tels que $XY = W_{II}^{\alpha}$ entraîne $Y = W_{II}^{\alpha}$.

On remarque que $W_{II}^{\alpha} \notin N_{d}^{\alpha}$.

Propriété 2.1. — Si N_{d}^{α} n'est pas vide, c'est un sous-demi-groupe de D/ρ_{II}^{α}.

On définit de même le nœud à gauche N_{g}^{α} de D/ρ_{II}^{α}.

Définition 2.4. — On appelle nœud de D/ρ_{II}^{α} l'ensemble $N^{\alpha} = N_{d}^{\alpha} \cap N_{g}^{\alpha}$.

Propriété 2.2. — Si H est ρ^{α}-symétrique, non net, $\rho^{\alpha,0}$-fort, et si l'on a $N^{\alpha} \neq \emptyset$, on a $H \cap D^{\alpha+1} \cap W_{II}^{\alpha} = \emptyset$ et H est $\rho^{0,\alpha}$-fort.

Théorème 2.4. — *Si* H *est ρ^{α}-symétrique, non net et $\rho^{\alpha,0}$-fort, si l'on a* $N^{\alpha} \neq \emptyset$, *toute classe* $X \in N^{\alpha}$ *est un complexe fort, symétrique et l'on a* $N^{\alpha} = D/\rho_{X}^{1} - W_{X}^{1}$. N^{α} *est un groupe, car* W_{X}^{1} *est premier* ([3]).

THÉORÈME 2.5. — *Si* H *est* ρ^{α}-*symétrique, non net,* $\rho^{\alpha,0}$-*fort et si l'on a* $N^{\alpha} \neq \emptyset$, *la condition nécessaire et suffisante pour que* D/ρ^{α}_{H} *soit un pseudo-groupe* ([2]) *est que* W^{α}_{H} *soit premier.*

COROLLAIRE 2.1. — *Si* S *est un sous-demi-groupe* ρ^{α}-*symétrique, non net,* $\rho^{\alpha,0}$-*fort,* D/ρ^{α}_{S} *est un pseudo-groupe et l'on a*

$$Q^{\alpha,0}_{x} = Q^{0,\alpha}_{x} \quad \textit{pour tout } x \in D.$$

THÉORÈME 2.6. — H *étant* ρ^{α}-*symétrique, non net et* $\rho^{\alpha,0}$-*fort, pour qu'on ait* $N^{\alpha} \neq \emptyset$, *il faut et il suffit que* D/ρ^{α}_{H} *possède un élément unité, il faut et il suffit que* $H \cap D^{\alpha+1}$ *soit* ρ^{α}-*parfait.*

2° $\alpha\beta \neq 0$: L'équivalence $\rho^{\alpha,\beta}_{H}$ est régulière, $D/\rho^{\alpha,\beta}_{H}$ est un demi-groupe.

a. H *est* $\rho^{\alpha,\beta}_{H}$-*parfait et bilatèrement net.*

THÉORÈME 2.7. — *Si* H *est* $\rho^{\alpha,\beta}_{H}$-*parfait et bilatèrement net,* $D/\rho^{\alpha,\beta}_{H}$ *est un semi-groupe à noyau* ([1]).

THÉORÈME 2.8. — *Si* H *est* $\rho^{\alpha,\beta}$-*parfait et net à droite (par exemple),* $D/\rho^{\alpha,\beta}_{H}$ *est un groupe.*

COROLLAIRE 2.2. — *Si* H *est* $\rho^{\alpha,\beta}$-*parfait et net à droite (par exemple), non saturé par* $\rho^{\alpha,\beta}_{H}$ *est parfait, symétrique et net.*

THÉORÈME 2.9. — *Si* S *est un sous-demi-groupe de* D, $\rho^{\alpha,\beta}$-*fort et bilatèrement net,* $D/\rho^{\alpha,\beta}_{S}$ *est un groupe dont l'élément unité est* $U^{\alpha,\beta}$.

b. H *est un sous-demi-groupe* S *de* D, $\rho^{\alpha,\beta}$-*fort, non bilatèrement net.* — D'après le théorème 3.3 ([1]), on a $\rho^{\alpha,\beta}_{S} = \rho^{1,1}_{U^{\alpha,\beta}}$, $U^{\alpha,\beta}$ étant un sous-demi-groupe de D et l'étude de $D/\rho^{\alpha,\beta}_{S}$ se ramène à l'étude faite par R. Croisot ([4]).

(*) Séance du 1er juillet 1963.

([1]) J. CALAIS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1420.

([2]) P. DUBREIL, *Mém. Inst. France*, 63, 1941, p. 52.

([3]) R. CROISOT, *Soc. Math. Fr.*, 80, 1952, p. 217.

([4]) R. CROISOT, *J. Math. pures et appl.*, 70, 1953, p. 361-380.

ALGÈBRE. — *Décomposition des formes sesquilinéaires* [1]. Note (*) de M. **Rudolphe Bkouche**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On étudie la décomposition d'une forme sesquilinéaire sur un anneau avec 1 et 1/2 : parties hermitienne et antihermitienne, automorphisme fondamental, formules d'inversion pour une forme régulière.

1. A désigne un anneau avec 1 et 1/2, J un antiautomorphisme de A, E est un A-module à gauche, g une forme sesquilinéaire à gauche sur E, on définit la décomposition canonique

$$g = h + k, \tag{1}$$

h (resp. k) étant une forme hermitienne (resp. antihermitienne).

On note s et d les applications semi-linéaires associées à g, h_s (resp. k_s) l'application semi-linéaire associée à gauche à h (resp. à k), on a alors les relations

$$s = h_s + k_s, \qquad d = h_s - k_s. \tag{2}$$

2. On suppose que g est une forme bijective et soit $\hat{g}$ la forme duale, on définit alors les décompositions canoniques

$$g = h + k, \qquad \hat{g} = l + m \tag{1}$$

et, avec des notations évidentes,

$$s = h_s + k_s, \qquad d = h_s - k_s; \tag{2}$$

$$\overset{-1}{s} = l_s + m_s, \qquad \overset{-1}{d} = l_s - m_s. \tag{3}$$

On démontre alors les relations

$$l_s h_s + m_s k_s = \mathrm{I}_{\mathrm{E}}, \qquad h_s l_s + k_s m_s = \mathrm{I}_{\mathrm{E}^*}; \tag{4}$$

$$l_s k_s + m_s h_s = 0, \qquad h_s m_s + k_s l_s = 0. \tag{5}$$

I_{E} (resp. $\mathrm{I}_{\mathrm{E}^*}$) désigne l'application identique de E (resp. E*).

D'autre part, on obtient

$$h_s = s l_s d = d l_s s, \qquad l_s = \overset{-1}{s} h_s \overset{-1}{d} = \overset{-1}{d} h_s \overset{-1}{s}; \tag{6}$$

$$k_s = - s m_s d = - d m_s s, \qquad m = - \overset{-1}{s} k_s \overset{-1}{d} = - \overset{-1}{d} k_s \overset{-1}{s}. \tag{7}$$

Soit $\mathcal{R}$ l'automorphisme fondamental de g, on a

$$d = s\mathcal{R}, \tag{8}$$

d'où les relations [2]

$$h_s = \frac{1}{2} s(\mathrm{I} + \mathcal{R}), \qquad k_s = \frac{1}{2} s(\mathrm{I} - \mathcal{R}). \tag{9}$$

3. On dit que la forme bijective g est régulière si la forme h est bijective, on montre alors :

Théorème. — *Les propositions suivantes sont équivalentes :*

a. g *est une forme régulière;*

b. $\hat{g}$ *est une forme régulière;*

c. $I + \mathcal{R}$ *est un automorphisme.*

Soit g une forme régulière, alors

$$m_s = - l_s k_s h_s^{-1};$$

$$l_s\left(h_s - k_s h_s^{-1} k_s\right) = I;$$

$$(10) \qquad l_s^{-1} = h_s - k_s h_s^{-1} k_s;$$

de même,

$$(11) \qquad h_s^{-1} = l_s - m_s l_s^{-1} m_s.$$

En particulier,

$$l_s^{-1} = \left(I - k_s h_s^{-1}\right) h_s \left(I + h_s^{-1} k_s\right),$$
$$l_s^{-1} = {}^t\left(I + h_s^{-1} k_s\right) h_s \left(I + h_s^{-1} k_s\right).$$

c'est-à-dire que les formes hermitiennes h et $\hat{l}$ sont équivalentes.

4. Soit g une forme sesquilinéaire régulière, on définit les endomorphismes

$$(12) \qquad T = h_s^{-1} l_s^{-1}, \qquad K = h_s^{-1} k_s, \qquad M = m_s l_s^{-1}.$$

alors

$$(13) \qquad K + M = 0, \qquad T = I - K^2.$$

T est un automorphisme, et par conséquent $I + K$ et $I - K$ sont des automorphismes.

D'autre part, compte tenu des relations (9), on obtient

$$(14) \qquad K\mathcal{R} + K + \mathcal{R} - I = 0,$$

d'où

$$\mathcal{R} = (I + K)^{-1}(I - K), \qquad K = (I - \mathcal{R})(I + \mathcal{R})^{-1}.$$

Théorème. — *Les endomorphismes* $\mathcal{R}$ *et* K *sont permutables, ils ont même commutant et même bicommutant. En particulier, lorsque* A *est un corps commutatif et* E *un espace vectoriel de dimension finie, les algèbres* A (I, K) *et* A ($\mathcal{R}$) *sont identiques.*

5. On note $[\mathcal{L}(E)]_g$ l'anneau des endomorphismes de E monoadjoints par rapport à g; $[\mathcal{L}(E)]_{(h, \hat{l})}$ l'anneau des endomorphismes ayant même adjoint par rapport à h et $\hat{l}$; alors $[\mathcal{L}(E)]_g$ (resp. $[\mathcal{L}(E)]_{(h, \hat{l})}$) est le commutant de $\mathcal{R}$ (resp. de T) dans $\mathcal{L}(E)$.

D'autre part, on démontre que si f est monoadjoint par rapport à g, les adjoints de f par rapport à g, h et $\hat{l}$ sont égaux.

En particulier :

THÉORÈME. — *Soit* $U(g)$ [resp. $U(h)$] [resp. $U(\hat{l})$] le groupe g-unitaire (resp. h-unitaire) (resp. $\hat{l}$-unitaire), alors $U(g)$ est le centralisateur de $\mathcal{R}$ dans $U(h, \hat{l}) \equiv U(h) \cap U(\hat{l})$.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) R. BKOUCHE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 27.

(2) P. SCHERK, *Ann. Matematica*, 47, 1959, p. 391-400.

(*Institut Henri Poincaré, Paris*, 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques classes de fonctions entières. Le problème de Gelfand et Šilov.* Note de MM. **Yitzhak Katznelson** et **Szolem Mandelbrojt**, présentée par M. Paul Montel.

Nous démontrons les deux théorèmes suivants :

Théorème 1. — *Soit* $C(u)$ *une fonction non négative, non décroissante pour* $u > 0$, *et soit* $p \geq 1$. *Supposons que*

$$(1) \qquad \int_1^{\infty} \frac{C(u)}{u^{p+1}}\, du < \infty.$$

Il existe une fonction entière, paire, non identiquement nulle, $F(z)$, *telle que* $(z = x + iy)$:

$$|F(z)| \leq \exp\left\{ k_p\left(|y| \int_0^{|y|} \frac{C(u)}{u^2}\, du + |y|^p \int_{|y|}^{\infty} \frac{C(u)}{u^{p+1}}\, du \right) - C(|z|) \right\},$$

où k_p *ne dépend que de* p.

Quel que soit $a > 4/5\pi$, *on peut poser, pour* p *suffisamment grand* $(p > p_a)$: $k_p = (ap)^{p^2/2}$. *Pour tout* $p \geq 1$, *on peut poser* $k_p = (2e)^{q^2} q^{q^2/2}$, *où* q *est le plus petit entier pair non inférieur à* p.

Théorème 2. — *Soit* $\{\mu_n\}$ $(n \geq 0,\ \mu_0 = 1)$ *une suite positive et soit* $p \geq 1$. *Supposons que*

$$(2) \qquad \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n^p < \infty.$$

Il existe une fonction $f(x)$, *indéfiniment dérivable sur la droite réelle, paire, non identiquement nulle, telle que pour tout couple* m, n *d'entiers non négatifs on a*

$$|x^m f^{(n)}(x)| \leq M_n N_m \qquad (n \geq 0,\ m \geq 0),$$

où $M_n = (\mu_0 \mu_1 \mu_2 \ldots \mu_n)^{-1}$ $(n \geq 0)$, $N_m = m!\,(\mu(m))^{-m}$ $(m \geq 0)$, $\mu(x)$ *étant la fonction inverse de la fonction croissante*

$$\mathfrak{M}(y) = k_p\left(y \sum_{y\mu_n > 1} \mu_n + y^p \sum_{y\mu_n \leq 1} \mu_n^p \right).$$

Pour $p = 1$ ces théorèmes sont classiques. Ils fournissent alors respectivement une fonction entière de type exponentiel décroissant sur l'axe réel comme $e^{-C(|x|)}$ et une fonction indéfiniment dérivable à support compact telle que $|f^{(n)}(x)| \leq M_n$ $(n \geq 1)$. Ce cas correspond donc au problème de Watson et au théorème de la quasi-analyticité.

Pour $p = 2$ (donc pour $1 < p \leq 2$) ces théorèmes ont été démontrés par S. Mandelbrojt dans (1) et (2). Le théorème 2 répond à un problème de Gelfand et Šilov [*voir* (1)].

Le théorème 1 est une conséquence facile du théorème suivant :

THÉORÈME 3. — *Les* μ_n $(n \geq 1)$ *étant positifs satisfaisant à* (2) *avec* $p \geq 1$, *posons*

$$S(u) = \inf_j (\mu_1 \mu_2 \ldots \mu_j u^j)^{-1}, \qquad Q(u) = \sum_{n=1}^{\infty} \inf(u\mu_n, u^p \mu_n^p).$$

Il existe une fonction entière, paire non identiquement nulle, $\Phi(z)$ *telle que*

$$|\Phi(z)| \leq e^{k_p Q(|y|)} S(|z|).$$

La démonstration du théorème 3 est basée sur les lemmes suivants :

LEMME 1. — *Soit* q *un entier positif, et posons*

$$f_q(z) = 1 - \left(1 - \frac{\sin^2 z}{z^2}\right)^q.$$

$f_q(z)$ *est une fonction entière, paire, de type exponentiel* $2q$ *et l'on a*

$$f_q(0) = 1, \qquad f_q(z) = 1 - \frac{z^{2q}}{3^q} + A_2^{(q)} z^{4q} + \ldots,$$

Et si a, b, ε *sont des quantités positives telles que* $0 < \varepsilon < b$, $60a + 4b < 15\pi$, *on a pour* q *suffisamment grand :*

1° *pour* $|z| \leq (b/q)^{1/2}$:

$$|f_q(z)| \leq e^{|z|^{2q}};$$

2° *pour* $|z| \leq (b/q)^{1/2}$, $|\arg z| \leq a/q$:

$$|f_q(z)| \leq 1.$$

En appliquant alors le théorème de S. Bernstein, d'après lequel si $f(z)$ est une fonction entière de type exponentiel σ, et si $|f(x)| \leq 1$, on a aussi $|f'(x)| \leq \sigma$, et [par conséquent, aussi $|f'(z)| \leq \sigma e^{\sigma|y|}$] on obtient le lemme :

LEMME 2. — *La fonction* $\Phi_q(z) = f_q(qz)$, *où* $f_q(z)$ *est la fonction définie dans le lemme* 1 *satisfait aux inégalités suivantes :*

$$|\Phi_q(z)| \leq \min(e^{2q^2|y|}, e^{k_{2q} y^{2q}}),$$
$$|z\Phi_q(z)| \leq \min(e^{2q^2|y|}, e^{k_{2q} y^{2q}}).$$

A partir du lemme 2 on démontre le théorème 3 de la façon suivante : $2q$ étant le plus petit entier pair tel que $2q \geq p$, posons

$$(3) \qquad \Phi(z) = \prod_{n=1}^{\infty} \Phi_q(\mu_n z).$$

Ce produit converge uniformément dans tout compact du plan z et fournit la fonction correspondante du théorème 3.

Dans cette démonstration le produit qu'on vient de considérer généralise le produit

$$\prod_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_n z}{\mu_n z}$$

considéré dans ([1]) et ([2]), et l'on applique aux facteurs de ce produit les inégalités du lemme 2 de la même façon qu'on a appliqué les inégalités $|\sin z/z| \leq \min(e^{|y|}e^{y^2})$, $|\sin z| \leq \min(e^{y}, e^{y^2})$ dans le cas $p = 2$.

Quant à la démonstration du théorème 2, il suffit de prendre pour la fonction f correspondant à son énoncé, la transformée de Fourier de $\Phi_q(x)\,\Phi(x)$ (à une constante multiplicative près), ou, ce qui revient au même, on a, en désignant par $\hat{\psi}$ la transformée de Fourier de ψ :

$$f(x) = \lim_{n=\infty} \frac{g}{2^n \pi^n} \hat{\Phi}_q(x) \star \hat{\Phi}_q\left(\frac{x}{\mu_1}\right) \star \hat{\Phi}_q\left(\frac{x}{\mu_2}\right) \star \ldots \star \hat{\Phi}_q\left(\frac{x}{\mu_n}\right)$$

(où $g = g_q = \text{Cte}$).

Cette expression généralise l'expression de la forme

$$\lim \frac{1}{2^n \mu_1 \mu_2 \ldots \mu_n} \int_{-\mu_1}^{\mu_1} dt_1 \int_{-\mu_2}^{\mu_2} dt_2 \ldots \int_{-\mu_n}^{\mu_n} \Delta(u + t_1 + \ldots + t_n)\, dt_n,$$

où $\Delta(u) = 1$ pour $|u| \leq 1$, $\Delta(u) = 0$ pour $|u| \geq 1$, expression utilisée dans la démonstration correspondant au cas $p = 2$ [*voir* ([1]), ([2])].

Nos théorèmes, et nos constructions, peuvent être généralisés au cas où il n'existe aucun p tel que la série $\sum \mu_n^p$ $\left[\text{ou l'intégrale } \int_1^\infty [C(u)/u^{p+1}]\, du\right]$ converge. Ainsi, par exemple, le théorème 3 peut être généralisé de la façon suivante :

THÉORÈME 4. — *Soient* $\{\mu_n\}$ *et* $\{p_n\}$ *deux suites positives, avec* $p_n \geq 1$ $(n \geq 1)$. *Supposons que pour tout* $c > 0$

$$(4) \qquad \sum c^{p_n} \mu_n^{p_n} < \infty.$$

Les k_p *étant ceux du théorème* 1, *posons*

$$A(u) = \sum k_{p_n} \inf(u\mu_n, u^{p_n}\mu_n^{p_n}),$$
$$S(u) = \inf_j (\mu_1 \mu_2 \ldots \mu_j u^j)^{-1}.$$

Il existe une fonction entière, paire, non identiquement nulle, $\Phi(z)$ *telle que*

$$(5) \qquad |\Phi(z)| \leq e^{A(|y|)} S(|z|).$$

Il est clair que pour que la dernière égalité signifie quelque chose pour tout y il faut en plus supposer

$$(6) \qquad \sum k_{p_n} c^{p_n} \mu_n^{p_n} < \infty$$

pour tout $c > 0$.

Mais même si (6) n'a lieu que pour $c \leq c_0$ $(c_0 > 0)$ [(4) ayant lieu pour tout $c > 0$], le théorème 4, et la construction correspondante, fournissent une fonction entière, paire, non identiquement nulle, qui, sur la

bande $|y| \leqq c_0$ [qui est réduite à la droite réelle si (6) n'a lieu pour aucun $c > 0$], satisfait à l'inégalité (5). [Si (6) n'a lieu pour aucun $c > 0$, on a seulement $|\Phi(x)| \leqq S(|x|)$.]

C'est le produit

$$\Phi(z) = \prod \Phi_{q_n}(\mu_n z),$$

où $2q_n$ est le plus petit entier pair non inférieur à p_n, qui fournit la fonction correspondant au théorème 4.

C'est dans ([2]) que le problème menant au théorème 1 a été posé. Nous envoyons aussi au Mémoire ([2]) pour la littérature qui peut se rattacher aux questions traitées ici.

([1]) S. Mandelbrojt, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, 77, 1960, p. 145 à 166.
([2]) S. Mandelbrojt, *J. Anal. math.*, 10, 1962-1963, p. 381 à 404.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Espaces de traces à plusieurs variables.* Note (*) de M. **Pierre Grisvard**, présentée par M. Jean Leray.

1. On donne deux espaces de Banach A_0, A_m contenus [1] dans un même espace localement convexe séparé $\mathfrak{A}$; on note $W_n^m(p_0, \alpha_0, A_0; p_m, \alpha_m, A_m)$ l'espace des fonctions u telles que

(i) $|\vec{x}|^{\alpha_0} u(\vec{x}) \in L^{p_0}(R^n; A_0)$ [2];

(ii) $|\vec{x}|^{\alpha_m} D^\beta u(\vec{x}) \in L^{p_m}(R^n; A_m)$ pour $|\beta| = m$,

avec α_0, α_m réels, $1 \leq p_0$, $p_m \leq +\infty$, les dérivées étant prises au sens des distributions dans $R^n - \{0\}$; c'est un espace de Banach pour la norme

$$u \to \| |\vec{x}|^{\alpha_0} u(\vec{x}) \|_{L^{p_0}(R^n; A_0)} + \sum_{|\beta|=m} \| |\vec{x}|^{\alpha_m} D^\beta u(\vec{x}) \|_{L^{p_m}(R^n; A_m)}.$$

On cherche les multi-entiers β tels que $u \to D^\beta u(0)$ ait un sens; le résultat est donné par le

Théorème 1. — *Pour* $|\beta| = j$ *avec* $-\alpha_0 - (n/p_0) < j < m - \alpha_m - (n/p_m)$, *il existe un opérateur linéaire* γ_β *ayant les propriétés suivantes :*

(i) γ_β *est continu de* $W_n^m(p_0, \alpha_0, A_0; p_m, \alpha_m, A_m)$ *dans*

$$T_j^m\left(p_0, \alpha_0 + \frac{n-1}{p_0}, A_0; p_m \alpha_m + \frac{n-1}{p_m}, A_m\right)$$
$$= S\left(p_0, \alpha_0 + \frac{n}{p_0} + j, A_0; p_m, \alpha_m + \frac{n}{p_m} + j - m, A_m\right) \quad [3];$$

(ii) $\gamma_\beta u = D^\beta u(0)$ *lorsque* u *est* j *fois continûment dérivable* (à valeurs dans $A_0 + A_m$).

Démonstration. — Σ_n désignant la sphère unité de R^n et $d\sigma_n$ la mesure superficielle sur Σ_n, on pose

$$U_P(r) = \int_{\Sigma_n} u(r\vec{x})\, P(\vec{x})\, d\sigma_n(\vec{x}) \qquad (r > 0),$$

où P désigne un polynome en n variables. On vérifie aisément que $u \to U_P$ est une application linéaire continue de $W_n^m(p_0, \alpha_0, A_0; p_m, \alpha_m, A_m)$ dans

$$W^m\left(p_0, \alpha_0 + \frac{n-1}{p_0}, A_0; p_m, \alpha_m + \frac{n-1}{p_m}, A_m\right) \quad [3].$$

Comme il existe un polynome P_β homogène de degré j, tel que

$$U_{P_\beta}^{(j)}(0) = D^\beta u(0)$$

lorsque u est j fois continûment dérivable (à valeurs dans $A_0 + A_m$), on définit γ_β en posant $\gamma_\beta u = U_{P_\beta}^{(j)}(0)$ pour toute $u \in W_n^m(p_0, \alpha_0, A_0; p_m, \alpha_m, A_m)$; alors γ_β remplit les conditions (i) et (ii) de l'énoncé du théorème.

2. Il se pose à présent le problème de savoir si l'application γ_β est *surjective*. Nous donnons ici une réponse partielle à cette question :

THÉORÈME 2. — γ_0 *applique* $W_n^m(p_0, \alpha_0, A_0; p_m, \alpha_m, A_m)$ *sur*

$$T_0^m\left(p_0, \alpha_0+\frac{n-1}{p_0}, A_0; p_m, \alpha_m+\frac{n-1}{p_m}, A_m\right) \quad (^4).$$

Pour montrer cela on fixe

$$a\in T_0^m\left(p_0, \alpha_0+\frac{n-1}{p_0}, A_0; p_m, \alpha_m+\frac{n-1}{p_m}, A_m\right)$$

et l'on construit $\varphi(t)$ fonction de $t\in R_+$ (5) telle que

$$t^{\alpha_0+\frac{n-1}{p_0}}\varphi(t)\in L^{p_0}(R_+, A_0),$$
$$t^{\alpha_m+\frac{n-1}{p_m}+j-m}\varphi^{(j)}(t)\in L^{p_m}(R_+, A_m) \qquad (j=1, 2, \ldots, m),$$
$$\varphi(0)=a.$$

Alors la fonction u définie par

$$u(\vec{x})=\varphi(|\vec{x}|)$$

est élément de $W_n^m(p_0, \alpha_0, A_0; p_m, \alpha_m, A_m)$ et $u(0)=\gamma_0 u=a$.

Remarque 1. — Le théorème 2 donne un cas particulier où les traces de fonctions de plusieurs variables conduisent à des espaces de traces de fonctions d'une variable.

3. Grâce à l'invariance par translation de l'espace $W_n^m(p_0, 0, A_0; p_m, 0, A_m)$ et à la densité des fonctions régulières (6), le théorème 1 appliqué au cas $\alpha_0=\alpha_m=0$ montre que *lorsque* $u\in W_n^m(p_0, 0, A_0; p_m, 0, A_m)$, *alors* $D^\beta u$ *est une fonction continue bornée dans* R^n, *à valeurs dans*

$$T_{|\beta|}^m\left(p_0, \frac{n-1}{p_0}, A_0; p_m, \frac{n-1}{p_m}, A_m\right) \qquad \textit{pour}\ |\beta|<m-\frac{n}{p_m}.$$

On peut se demander si le résultat analogue est vrai lorsqu'on remplace R^n par un ouvert Ω. De simples modifications de la méthode de démonstration du théorème 1 permettent d'obtenir le

THÉORÈME 3. — *a.* Ω *étant un ouvert quelconque de* R^n, *si* $u\in L^{p_0}(\Omega, A_0)$ (2) *et si* $D^\alpha u\in L^{p_m}(\Omega, A_m)$ *pour* $|\alpha|=m$, *alors pour* $|\beta|<m-(n/p_m)$ *les fonctions* $D^\beta u$ *sont continues dans* Ω *à valeurs dans*

$$T_{|\beta|}^m\left(p_0, \frac{n-1}{p_0}, A_0; p_m, \frac{n-1}{p_m}, A_m\right)$$

et l'inégalité suivante a lieu :

$$\|D^\beta u(\vec{x})\|_{T_{|\beta|}^m\left(p_0,\frac{n-1}{p_0}, A_0; p_m, \frac{n-1}{p_m}, A_m\right)}\leq C_1\rho(\vec{x})^{-|\beta|-\frac{n}{p_0}}+C_2,$$

où C_1 *et* C_2 *sont des constantes dépendant seulement de* u *et* $\rho(\vec{x})$ *est la distance du point* $\vec{x}$ *au complémentaire de* Ω.

b. Si, de plus, Ω a la propriété de cône (7), *alors* $D^\beta u$ *est continue bornée dans* Ω *à valeurs dans*

$$T^m_\beta\left(p_0, \frac{n-1}{p_0}, A_0; p_m, \frac{n-1}{p_m}, A_m\right).$$

Ce théorème généralise au cas vectoriel des résultats bien connus dans le cas scalaire (8).

Remarque 2. — Des résultats de sommabilité pour les dérivées $D^\beta u$ avec $|\beta| < m$ des fonctions $u \in W^m_n(p_0, 0, A_0; p_m, 0, A_m)$ ont été démontrés dans (9) par M. J.-L. Lions qui utilise un cas particulier du théorème 1.

4. Nous indiquons pour terminer une variante du théorème 1 : Pour $1 \leqq p \leqq +\infty$, $\vec{r} = \{r_1, r_2, \ldots, r_n\}$ r_i entiers positifs, $\vec{\alpha} = \{\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n\}$ α_i réels quelconques, $W^{\vec{r}, p}_{\vec{\alpha}}(A_0, A_m)$ désigne l'espace des fonctions $u \in L^p(R^n, A_0)$ telles que

$$x_i^{\alpha_i} \frac{\partial^{r_i} u}{\partial x_i^{r_i}} \in L^p(R^n; A_m) \quad \text{pour } i = 1, 2, \ldots, n.$$

Nous pouvons alors énoncer le

Théorème 4. — *Pour* $0 \leqq \alpha_i$, $\beta_i < r_i$, $i = 1, 2, \ldots, n$ *et*

$$\theta = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{r_i - \alpha_i}\left(\frac{1}{p} + \beta_i\right) < 1,$$

l'application $u \to D^\beta u(0)$ *définie pour les fonctions suffisamment dérivables* (10), *se prolonge en une application linéaire continue de* $W^{\vec{r}, p}_{\vec{\alpha}}(A_0, A_m)$ *dans* $S(p, \theta, A_0; p, \theta - 1, A_m)$ (3).

Appliquée au cas $\vec{\alpha} = 0$, ce théorème montre que les fonctions $u \in W^{\vec{r}, p}_0(A_0, A_m)$ ont leurs dérivées $D^\beta u(\vec{x})$ continues bornées à valeurs $S(p, \theta, A_0; p, \theta - 1, A_m)$, ce qui généralise au cas vectoriel, certains résultats de (11).

(*) Séance du 1er juillet 1963.
(1) Algébriquement et topologiquement.
(2) Pour Ω partie de R^n et $1 \leqq p \leqq +\infty$, $L^p(\Omega, A)$ désigne l'espace des fonctions de puissance p sommable dans Ω, à valeurs dans le Banach A. $\vec{x}$ est le point générique de R^n, $|\vec{x}|$ est le module de $\vec{x}$.
(3) Les espaces T^m_j et W^m sont définis dans J.-L. Lions, *Math. Scand.*, 9, 1961, p. 147-177 et les espaces S sont définis dans J.-L. Lions et J. Peetre, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1747.
(4) On suppose, comme au théorème 1 : $-\alpha_0 - (n/p_0) < 0 < m - \alpha_m - (n/p_m)$.
(5) $R_+ =]0, +\infty[$.
(6) Par exemple, les fonctions indéfiniment dérivables à valeurs dans A_0, dont les dérivées d'ordre $\geqq m$ sont continues à valeurs dans A_m.

(7) C'est-à-dire (par exemple) tel que pour tout point $\vec{x}_0 \in \Omega$, il existe $\vec{\omega}_0 \in \Sigma_n$ tel que

$$\vec{x}_0 + C(\vec{\omega}_0, \alpha, \sigma) \subset \Omega,$$

$C(\vec{\omega}_0, \alpha, \sigma)$ désignant le cône décrit par $\vec{x} = t\vec{\omega}$, avec

$$0 < t < \sigma, \qquad \vec{\omega} \in \Sigma_n \quad \text{et} \quad |\vec{\omega} - \vec{\omega}_0| < \alpha,$$

α et σ ne dépendant pas de $\vec{x}_0$.

(8) E. GAGLIARDO, *Ric. Mat.*, 7, 1958, p. 102-137.

(9) J.-L. LIONS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4343.

(10) On voit facilement (par régularisation) que les fonctions indéfiniment dérivables à valeurs dans A_0, sont denses.

(11) S. M. NIKOLSKII, *Usp. Mat. Nauk*, 16, 1961, p. 63-114.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Perturbation singulière pour une équation aux dérivées partielles du second ordre, linéaire, du type hyperbolique normal.* Note (*) de M. **Jean-Marie Blondel**, présentée par M. Jean Leray.

On étudie, pour $\varepsilon \to +0$, le comportement — dans l'espace de Banach des fonctions réelles, sommables au sens de Lebesgue sur un compact fixe — de la solution $u_\varepsilon(t, x)$ ($t \in \mathbf{R}$, $x \in \mathbf{R}^n$), du problème de Cauchy

$$\varepsilon \mathrm{H}(u_\varepsilon) + \mathrm{L}_\varepsilon(u_\varepsilon) = f_\varepsilon; \qquad u_\varepsilon(0, x) = \frac{\partial u_\varepsilon}{\partial t}(0, x) = 0,$$

où H et L_ε sont des opérateurs différentiels linéaires, respectivement hyperbolique normal d'ordre 2, et d'ordre 1.

1. *Notations et hypothèses.* — Pour i et $j \in \{1, 2, \ldots, n\}$, les a^{ij}, b_ε^0, les b_ε^i, c_ε, f_ε sont des fonctions réelles données de $(t, x) \in \mathbf{R} \times \mathbf{R}^n$. L'indice ε désigne des fonctions dépendant de ε, paramètre positif.

On suppose que $a^{ij} = a^{ji}$, $\forall (i, j)$; et que la forme quadratique

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} a^{ij}(t, x)\, \mathrm{X}_i \mathrm{X}_j$$

est définie positive, $\forall (t, x) \in \mathbf{R} \times \mathbf{R}^n$.

On pose

$$\mathrm{H} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x^i}\left(a^{ij} \frac{\partial}{\partial x^j}\right),$$

$$\mathrm{L}_\varepsilon = b_\varepsilon^0 \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n} b_\varepsilon^i \frac{\partial}{\partial x^i} + c_\varepsilon \mathrm{I} \qquad (\mathrm{I} = \text{opérateur identique});$$

$u_\varepsilon(t, x)$, fonction réelle de classe C^2, est solution du problème de Cauchy

$$\varepsilon \mathrm{H}(u_\varepsilon) + \mathrm{L}_\varepsilon(u_\varepsilon) = f_\varepsilon; \qquad u_\varepsilon(0, x) = \frac{\partial u_\varepsilon}{\partial t}(0, x) = 0.$$

On suppose assurées, pour $t > 0$, $\varepsilon > 0$, l'existence et l'unicité de u_ε. On utilise, en outre, les hypothèses suivantes :

— Les a^{ij}, b_0^0, les b_0^i, c_0, f_0 sont de classe C^2;

— Pour $\varepsilon \geq 0$, c_ε, b_ε^0, les b_ε^i sont continues en (ε, t, x) et ont des dérivées premières en (t, x), continues en (ε, t, x);

— Pour $\varepsilon > 0$, f_ε est continue en (t, x);

— Les rapports suivants sont bornés, pour

$$(\varepsilon, t, x) \in [0, 1] \times \mathbf{R} \times \mathbf{R}^n,$$

$$\frac{1}{\varepsilon}|b_\varepsilon^0 - b_0^0|, \quad \frac{1}{\varepsilon}|b_\varepsilon^i - b_0^i|, \quad \frac{1}{\varepsilon}|c_\varepsilon - c_0|, \quad \frac{1}{\varepsilon}|f_\varepsilon - f_0|;$$

— $$b_0^0(0, x) \neq 0, \quad \forall x \in \mathbf{R}^n;$$

— Pour $t \geqq 0$, on suppose que $|b_0^0| - A$ n'est jamais nulle. On a posé

$$A = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} a_{ij} b_0^i b_0^j}; \qquad (a_{ij}) = \text{la matrice réciproque de la matrice } (a^{ij}).$$

2. *Définition de compacts.* — Soit $x_0 \in \mathbf{R}^n$. Si t_0 est positif, assez petit, on a les résultats suivants :

Il existe une surface caractéristique unique S, de H, ayant pour cône des tangentes, en $M_0 = (t_0, x_0)$, le cône caractéristique de H. On considère S pour $0 \leqq t \leqq t_0$. S a alors l'équation cartésienne $t = \varphi(x)$. S et un compact $\overline{P}$, du plan $t = 0$, délimitent un compact $\overline{\Omega}$ de $\mathbf{R}^{n+1}$. Par tout point de $\overline{\Omega}$ passe une caractéristique unique de L_0; et les arcs de caractéristiques de L_0 — limités, d'une part aux points de $\overline{\Omega}$ dont ils sont issus; d'autre part, à leurs intersections avec le plan $t = 0$ — engendrent un compact $\overline{\Delta}$ de $\mathbf{R}^{n+1}$.

Si $|b_0^0| > A$, alors $\overline{\Delta} = \overline{\Omega}$. Si $|b_0^0| < A$, alors $\overline{\Delta} - \overline{\Omega}$ a une mesure de Lebesgue non nulle, dans $\mathbf{R}^{n+1}$.

3. *Le problème traité.* — Soit $L^1(\Delta, \mathbf{R})$ l'espace de Banach $\left(\text{pour la norme } \int_\Delta |f|\, d\Delta;\ d\Delta = dt \wedge dx^1 \wedge \ldots \wedge dx^n\right)$ des fonctions réelles de (t, x), sommables au sens de Lebesgue sur $\overline{\Delta}$. On étudie le comportement, dans $L^1(\Delta, \mathbf{R})$ de u_ε, lorsque $\varepsilon \to +0$. Les résultats dépendent des signes de $b_0^0 - A$ et $b_0^0 + A$.

4. La théorie des solutions faibles fournit le théorème suivant :

Si $\lim_{\varepsilon \to +0} u_\varepsilon = v$, *dans* $L^1(\Delta, \mathbf{R})$, *alors on a* $v = w$ *presque partout dans* $\overline{\Delta}$; $w(t, x)$ *est la solution unique, fonction réelle de classe* C^1, *du problème de Cauchy*

$$L_0(w) = f_0; \qquad w(0, x) = 0.$$

On en déduit que, si $|b_0^0| < A$, u_ε ne peut converger dans $L^1(\Delta, \mathbf{R})$ lorsque $\varepsilon \to +0$; sauf peut-être si f_ε est bien choisie.

5. *Cas* $b_0^0 < -A$. — Alors $\overline{\Delta} = \overline{\Omega}$. L'existence (éventuelle) d'une limite pour u_ε, dans $L^1(\Omega, \mathbf{R})$, quand $\varepsilon \to +0$, est alors un phénomène instable relativement à f_ε.

Soit $f(x)$ une fonction réelle de x seul, de classe C^2, à valeurs $\geqq 0$, à support de mesure strictement positive inclus dans $\mathring{P}$ (*cf.* § 2). Si l'on remplace f_ε par $f_\varepsilon + \alpha f$ (α, constante réelle non nulle, arbitraire), la nouvelle fonction u_ε ne peut plus converger dans $L^1(\Omega, \mathbf{R})$ quand $\varepsilon \to +0$ (si la fonction u_ε, bâtie à partir de f_ε, convergeait). On démontre en effet que, si $U_\varepsilon(t, x)$ est la fonction réelle, de classe C^2, solution unique du problème de Cauchy

$$\varepsilon H(U_\varepsilon) + L_\varepsilon(U_\varepsilon) = f(x); \qquad U_\varepsilon(0, x) = \frac{\partial U_\varepsilon}{\partial t}(0, x) = 0,$$

il existe deux constantes M et m, strictement positives, indépendantes de ε, telles que

$$\int_\Omega |U_\varepsilon|\, d\Omega > M\varepsilon^2 \exp\left(\frac{m}{\varepsilon}\right) \qquad \text{pour} \quad 0 < \varepsilon \leqq 1,$$
$$(d\Omega = dt \wedge dx^1 \wedge \ldots \wedge dx^n).$$

6. *Cas* $b_0^0 > A$. — Alors $\overline{\Delta} = \overline{\Omega}$. Dans ce cas on montre que, pour $\varepsilon \to +0$, u_ε et ses dérivées premières en (t, x) convergent respectivement vers w (*cf.* § 4) et les dérivées correspondantes de w. Cette convergence a lieu, non seulement dans $L^1(\Omega, \mathbf{R})$, mais encore dans $L^2(\Omega, \mathbf{R})$, espace de Hilbert des fonctions réelles, à carré sommable sur $\overline{\Omega}$, muni de la norme $\sqrt{\int_\Omega f^2\, d\Omega}$.

Pour cela, on montre d'abord que w est de classe C^2, et l'on forme une équation aux dérivées partielles, et des conditions initiales, vérifiées par

$$w_\varepsilon = u_\varepsilon - w.$$

Cette équation, multipliée une première fois par $e^{\mu t}(b_\varepsilon^0)^{-1}\, \partial w_\varepsilon/\partial t$, une seconde fois par $e^{\mu t} w_\varepsilon$ (μ, constante réelle, indépendante de ε), et intégrée chaque fois sur Ω, fournit deux relations.

Utilisant le fait que $\varphi(x)$ est de classe C^2 pour $x \neq x_0$, et que

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_i}\left[a^{ij}(\varphi, x)\,\frac{\partial \varphi}{\partial x^j}\right]$$

est bornée supérieurement (mais non inférieurement) quand (t, x) parcourt $S - \{M_0\}$, on montre qu'on peut prendre μ négatif, fini mais assez grand en valeur absolue, pour que, des deux relations obtenues plus haut, on puisse tirer, pour $0 < \varepsilon \leqq 1$,

$$\int_\Omega e^{\mu t} w_\varepsilon^2\, d\Omega < \mathfrak{M}_1 \varepsilon^2; \qquad \int_\Omega e^{\mu t}\left[\left(\frac{\partial w_\varepsilon}{\partial t}\right)^2 + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial w_\varepsilon}{\partial x^i}\right)^2\right] d\Omega < \mathfrak{M}_2 \varepsilon,$$

où $\mathfrak{M}_1$ et $\mathfrak{M}_2$ sont indépendants de ε.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(*Faculté des Sciences, 20, Cours Pasteur, Bordeaux.*)

CALCUL ANALOGIQUE. — *Étude dynamique de structures hyperstatiques à nœuds rigides par analogie électrique.* Note (*) de M. **Pierre Alais**, présentée par M. Henri Villat.

1. Si l'on admet que la vibration de la structure envisagée dépend linéairement des efforts dynamiques appliqués, le problème fondamental est l'étude de la réponse stationnaire à un système d'efforts E de même pulsation et même phase; la vibration observée dans toute la structure est alors en phase avec les efforts E et plus particulièrement les déplacements, rotations et translations, des divers nœuds A dont il suffit, pour se ramener à une étude du comportement de chaque barre une à une, de connaître les amplitudes respectives φ_a et δA relativement à un système de coordonnées adéquat : l'ensemble des n variables q_i correspondantes constitue la *vibration simplifiée* de la structure. Dans l'approximation linéaire admise, la vibration simplifiée se détermine à partir d'un système complexe d'équations linéaires dont l'écriture et la résolution offrent des difficultés que nous nous proposons d'éviter, comme dans l'étude statique précédente [([1]), ([2])] au moyen d'un procédé d'analogie électrique.

2. Les efforts E pouvant être appliqués aux points les plus divers de la structure, il est possible et avantageux de leur substituer un système d'efforts appliqués exclusivement aux nœuds, équivalent, en ce sens qu'il provoque la même vibration simplifiée. En effet, on peut maintenir dans leur position de repos les nœuds qui subissent l'attaque oscillante E au moyen d'efforts f de blocage aisément calculables à partir du comportement de chaque barre supposée encastrée à ses extrémités. Le déblocage des nœuds par superposition des efforts F directement opposés aux f fait passer d'un mode à vibration simplifiée nulle à la vibration provoquée par les efforts E.

Les modes vibratoires obtenus par l'application des efforts E ou F, sans s'identifier dans le comportement des éléments attaqués par les efforts E ailleurs qu'à leurs extrémités ont cependant la même vibration simplifiée et les deux systèmes d'efforts peuvent être substitués l'un à l'autre dans la détermination de cette dernière.

3. Les divers éléments de la structure ne sont soumis, de la part du système F, qu'à des efforts d'extrémités; les échanges énergétiques qui s'effectuent au niveau de celles-ci du fait de la variation au cours de la vibration de l'énergie élastique et cinétique qu'ils emmagasinent peuvent, dans l'approximation linéaire admise, se représenter pour chacun d'eux par une forme quadratique des coordonnées de leur vibration simplifiée. En particulier l'énergie absorbée par chaque élément AB à partir des nœuds A et B, pendant le quart de période où la structure passe de la

déformation nulle à la déformation extrême, s'écrit :

$$W = \frac{1}{2} M_{ij}\, q_i\, q_j, \tag{1}$$

où les M_{ij} sont des coefficients dynamiques caractéristiques de l'élément, la sommation couvrant les indices i et j des paramètres qui décrivent la vibration simplifiée de A et B.

Par sommation des (1) sur tous les éléments de la structure, on forme, à partir de l'ensemble de la vibration simplifiée, le bilan énergétique, pendant le même temps; pour la structure entière : W = énergie fournie par les efforts F = énergie élastique acquise à la déformation extrême énergie cinétique acquise à la déformation nulle.

De plus, la variation élémentaire de ce bilan associée à une variation élémentaire des efforts F et de la vibration simplifiée (q_i) correspondante peut s'écrire

$$dW = F_i\, dq_i, \tag{2}$$

où les F_i sont les composantes généralisées des efforts F dans la formulation q_i choisie. Il faut enfin expliciter les éventuelles dépendances linéaires

$$\alpha_{l_i}\, q_i = 0 \qquad (l = 1, \ldots, p) \tag{3}$$

que peuvent entraîner des hypothèses telles que l'incompressibilité longitudinale de certains éléments et qui ont été déjà écrites dans l'étude statique.

4. On sait que le problème est posé correctement par les données (1), (2) et (3) et que sa résolution relève d'un procédé général d'analogies électriques ([2]). La donnée (1) est traduite par un réseau constitutif à n nœuds électriques i construit à partir des conductances $C_{ij} = -M_{ij}$ reliant les nœuds i et j et des conductances $C_i = \Sigma_j M_{ij}$ reliant i à la masse. Les relations (3) sont imposées entre les potentiels Φ_i analogues des q_i par un réseau de transmission superposé au précédent, introduisant p nœuds l supplémentaires, de dissipation globale nulle afin de préserver l'analogie $P = 2W$ entre la dissipation P du réseau analogique et l'énergie W du problème. Les données (2) fournissent les intensités $I_i = F_i$ qu'il faut injecter aux divers nœuds i pour atteindre le régime de potentiels $\Phi_i = q_i$ désiré. L'indétermination éventuelle des F_i du fait des relations (3) et donc de l'alimentation I_i est sans effet sur le régime de potentiels Φ_i et la solution qu'il représente.

5. La traduction de l'énergie cinétique acquise par les divers éléments exige qu'on tienne compte des déplacements absolus des nœuds et interdit toute représentation à partir des rotations globales des pièces qu'on avait avantageusement introduites dans l'étude statique de structures à éléments droits incompressibles. On choisira, par exemple pour une

étude de vibration plane d'une structure plane dans son plan, les amplitudes φ_{a_0} de rotation des nœuds A... et celles de leurs déplacements parallèlement aux vecteurs orthogonaux $\mathbf{u}_1$, $\mathbf{u}_2$, rapportés à une longueur de référence L,

$$\varphi_{a_1} = \frac{\partial \mathbf{A}.\mathbf{u}_1}{\mathrm{L}}, \qquad \varphi_{a_2} = \frac{\partial \mathbf{A}.\mathbf{u}_2}{\mathrm{L}}.$$

On présentera, à titre d'exemple, les coefficients dynamiques relatifs à cette formulation d'un élément droit incompressible AB de longueur l, section s, masse M, constitué d'un matériau de masse spécifique ρ et module d'Young E. L'étude classique fait intervenir la variable adimensionnelle

$$\lambda = l\left(\frac{\rho s \omega^2}{\mathrm{EI}}\right)^{\frac{1}{4}},$$

où ω est la pulsation de la vibration étudiée, I le moment d'inertie de la section autour de l'axe principal normal au plan de déformation; les fonctions suivantes apparaissent :

$$\mathrm{F}_1 = -\lambda\,\frac{\sin\lambda - \operatorname{sh}\lambda}{1 - \cos\lambda\operatorname{ch}\lambda}, \qquad \mathrm{F}_2 = -\lambda\,\frac{\cos\lambda\operatorname{ch}\lambda - \sin\lambda\operatorname{sh}\lambda}{1 - \cos\lambda\operatorname{ch}\lambda},$$

$$\mathrm{F}_3 = \lambda^2\,\frac{\operatorname{ch}\lambda - \cos\lambda}{1 - \cos\lambda\operatorname{ch}\lambda}, \qquad \mathrm{F}_4 = -\lambda^2\,\frac{\sin\lambda\operatorname{sh}\lambda}{1 - \cos\lambda\operatorname{ch}\lambda},$$

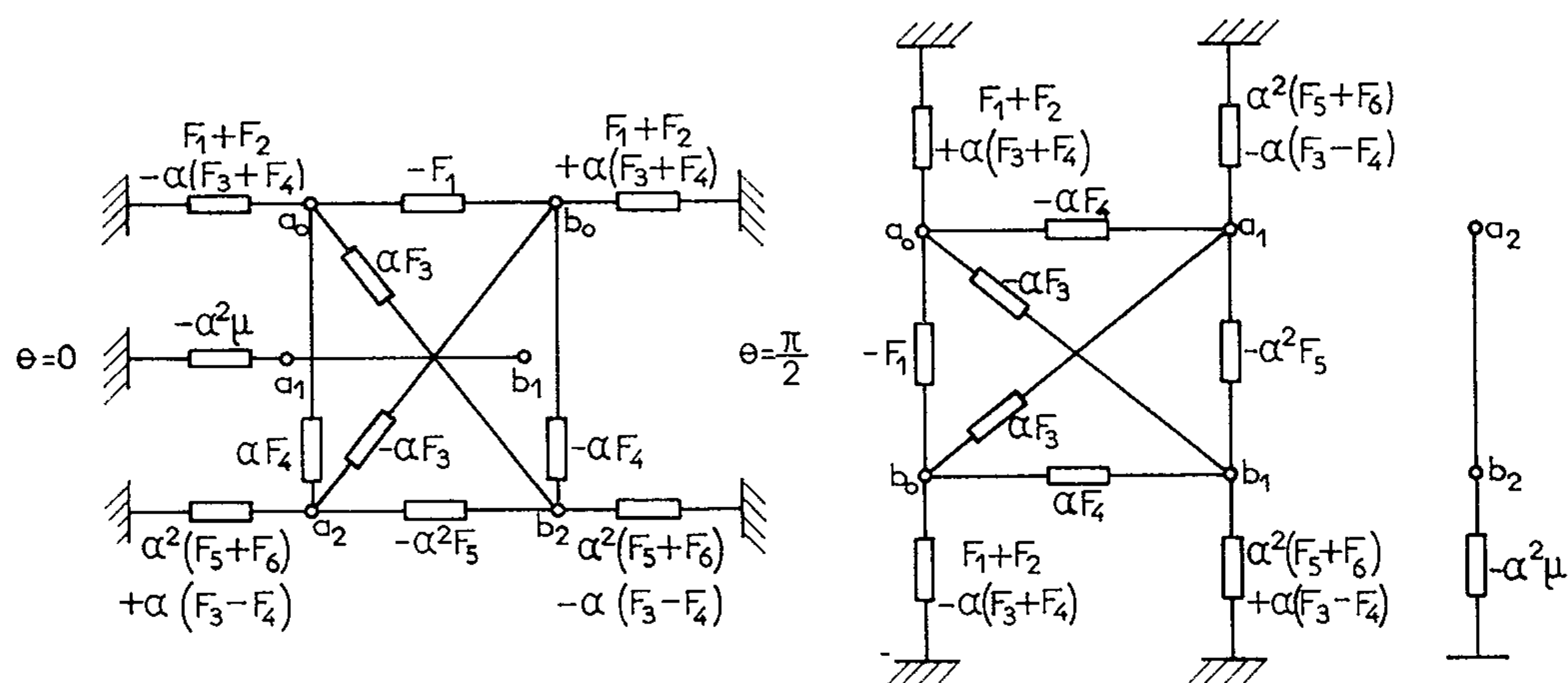
$$\mathrm{F}_5 = -\lambda^3\,\frac{\operatorname{sh}\lambda + \sin\lambda}{1 - \cos\lambda\operatorname{ch}\lambda}, \qquad \mathrm{F}_6 = -\lambda^3\,\frac{\operatorname{ch}\lambda\sin\lambda + \cos\lambda\operatorname{sh}\lambda}{1 - \cos\lambda\operatorname{ch}\lambda}.$$

La matrice associée à l'élément AB orienté selon l'angle $\theta = (u_1, \mathrm{AB})$ s'écrit en notant la rigidité $\Lambda = \mathrm{I}/l$, le quotient $\alpha = \mathrm{L}/l$ et la masse réduite $\mu = \mathrm{M}\omega^2 l^2/\mathrm{E}\Lambda = \lambda^4$,

$$(4)\quad \mathrm{M}_{ij} = \mathrm{E}\Lambda
\begin{array}{c|cccccc|}
 & (a_0) & (a_1) & (a_2) & (b_0) & (b_1) & (b_2) \\
(a_0) & \mathrm{F}_2 & \alpha\mathrm{F}_4\sin\theta & -\alpha\mathrm{F}_4\cos\theta & \mathrm{F}_1 & \alpha\mathrm{F}_3\sin\theta & -\alpha\mathrm{F}_3\cos\theta \\
(a_1) & \alpha\mathrm{F}_4\sin\theta & \begin{array}{c}\alpha^2(\mathrm{F}_6\sin^2\theta\\ -\lambda^4\cos^2\theta)\end{array} & \begin{array}{c}\alpha^2(-\mathrm{F}_6+\lambda^4)\\ \times\sin\theta\cos\theta\end{array} & -\alpha\mathrm{F}_3\sin\theta & \alpha^2\mathrm{F}_5\sin^2\theta & -\alpha^2\mathrm{F}_5\sin\theta\cos\theta \\
(a_2) & -\alpha\mathrm{F}_4\cos\theta & \begin{array}{c}\alpha^2(-\mathrm{F}_6+\lambda^4)\\ \times\sin\theta\cos\theta\end{array} & \begin{array}{c}\alpha^2(\mathrm{F}_6\cos^2\theta\\ -\lambda^4\sin^2\theta)\end{array} & \alpha\mathrm{F}_3\cos\theta & -\alpha^2\mathrm{F}_5\sin\theta\cos\theta & \alpha^2\mathrm{F}_5\cos^2\theta \\
(b_0) & \mathrm{F}_1 & -\alpha\mathrm{F}_3\sin\theta & \alpha\mathrm{F}_3\cos\theta & \mathrm{F}_2 & -\alpha\mathrm{F}_4\sin\theta & \alpha\mathrm{F}_4\cos\theta \\
(b_1) & \alpha\mathrm{F}_3\sin\theta & \alpha^2\mathrm{F}_5\sin^2\theta & -\alpha^2\mathrm{F}_5\sin\theta\cos\theta & -\alpha\mathrm{F}_4\sin\theta & \alpha^2\mathrm{F}_6\sin^2\theta & -\alpha^2\mathrm{F}_6\sin\theta\cos\theta \\
(b_2) & -\alpha\mathrm{F}_3\cos\theta & -\alpha^2\mathrm{F}_5\sin\theta\cos\theta & \alpha^2\mathrm{F}_5\cos^2\theta & \alpha\mathrm{F}_4\cos\theta & -\alpha^2\mathrm{F}_6\sin\theta\cos\theta & \alpha^2\mathrm{F}_6\cos^2\theta
\end{array}.$$

6. Les règles exposées au paragraphe 4 permettent de dessiner à partir de la matrice (4) les réseaux représentant des éléments parallèles à $\mathbf{u}_1$ et à $\mathbf{u}_2$ à partir desquels on peut réaliser assez simplement le réseau relatif à une structure à mailles rectangulaires.

L'étude expérimentale d'un montage figurant une poutre échelle (Virendeel) à huit cellules carrées appuyée à ses extrémités et excitée transversalement a permis de mettre en évidence les sept modes de résonance



propres à cette structure ainsi que la variation des fréquences correspondantes quand on fait intervenir des masses et des appuis élastiques au niveau des traverses.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) P. Alais et R. Siestrunck, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1104.

(2) P. Alais, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 409.

(*Laboratoire de Mécanique physique, Faculté des Sciences de Paris, 2, place de la Gare-de-Ceinture, Saint-Cyr-l'École, Seine-et-Oise.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Distributions temporelles dans une chaîne de Markov discrète, homogène. Cas de barrières semi-absorbantes.* Note (*) de M. **Michel Depaix**, transmise par M. Maurice Fréchet.

On donne l'expression de la probabilité de passage $p^{(t)}_{A,M}$ dans une chaîne de Markov discrète, homogène, à n dimensions, avec $2n$ barrières semi-absorbantes; on retrouve la répartition limite stationnaire, produit des répartitions limites pour chaque dimension.

L'espace des états est le sous-ensemble $\mathcal{E}$ de l'ensemble des points de R^n à coordonnées entières,

$$\mathcal{E} = \{ M(x_1, \ldots, x_j, \ldots, x_n);\ 0 \leqq x_j \leqq l_j + 1,\ \forall j \}.$$

On écrira $M = \sum_{j=1}^{j=n} x_j u_j$ en désignant par u_j le vecteur unitaire de la direction notée j. On dira que $\mathcal{E}$ est limité par les barrières

$$x_j = 0, \qquad x_j = l_j + 1.$$

Une chaîne de Markov est définie sur $\mathcal{E}$ par :

a. une distribution initiale, pouvant être quelconque. Les formules données dans cette Note correspondent à la distribution de la masse unité au point $(a_1, a_2, \ldots, a_n)$;

b. des probabilités de passage :

(i) pour tout M tel que $1 < x_j < l_j$, $\forall_j$:

$$P_{M,M+u_j} = p_j = \sigma_j . \theta_j;$$

$$P_{M,M-u_j} = q_j = \frac{\sigma_j}{\theta_j}, \qquad \text{où} \quad \sum_{j=1}^{j=n} (p_j + q_j) = 1;$$

(ii) pour tout M tel que l'un au moins des x_j (soit x_i) vaut 1 :

$$\begin{aligned} p_{M,M+u_j} &= p_j, \\ p_{M,M-u_j} &= q_j, \\ p_{M,M} &= \gamma_i^0 . q_i \qquad (0 \leqq \gamma_i^0 \leqq 1), \\ p_{M-u_i,M-u_i} &= 1. \end{aligned}$$

La barrière $x_i = 0$ est dite semi-absorbante, le coefficient d'absorption étant $1 - \gamma_i^0$;

(iii) pour tout M tel que l'un au moins des x_j (soit x_i) vaut l_i :

$$\begin{aligned} p_{M,M-u_j} &= p_j, \\ p_{M,M+u_j} &= q_j, \\ p_{M,M} &= \gamma_i^1 p_i \qquad (0 \leqq \gamma_i^1 \leqq 1), \\ p_{M+u_i,M+u_i} &= 1, \end{aligned}$$

La barrière $x_i = l_{i+1}$ est semi-absorbante, le coefficient d'absorption étant $1 - \gamma_i^1$.

On désigne par $p^{(t)}_{A,M}$ la probabilité de passage de l'état initial A $(a_1, a_2, \ldots, a_n)$ à un état quelconque M de $\mathcal{E}$ au temps t.

Théorème. — *La probabilité $p^{(t)}_{A,M}$ est donnée par l'expression*

$$p^{(t)}_{A,M} = \sum_{k_1=1}^{k_1=l_1} \cdots \sum_{k_n=1}^{k_n=l_n} \left(\prod_{j=1}^{j=n} \theta_j^{x_j - a_j} \frac{G_j(a_j, k_j)\, G_j(x_j, k_j)}{\sum_{x_j=1}^{x_j=l_j} [G_j(x_j, k_j)]^2} \right) \left[\sum_{j=1}^{j=n} \sigma_j (z_{k_j} + z_{k_j}^{-1}) \right]^t,$$

où z_{k_j} et $z_{k_j}^{-1}$ $(k_j = 1, 2, \ldots, l_j)$ sont deux racines inverses l'une de l'autre de l'équation

$$z^{l_j+1} - z^{-l_j-1} - \left(\frac{\gamma_j^0}{\theta_j} + \gamma_j^1 \theta_j \right) (z^{l_j} - z^{-l_j}) + \gamma_j^0 \gamma_j^1 (z^{l_j-1} - z^{-l_j+1}) = 0$$

et où

$$G_j(x_j, k_j) = z_{k_j}^{x_j} - z_{k_j}^{-x_j} - \frac{\gamma_j^0}{\theta_j} (z_{k_j}^{x_j-1} - z_{k_j}^{-x_j+1}).$$

Chaque fonction $G_j(x_j, k_j)$ apparaissant dans l'expression de la probabilité $p^{(t)}_{A,M}$ ne dépend que de la direction u_j. Cette même fonction apparaît dans l'expression de la probabilité $p^{(t)}_{A,M}$ d'un processus à une dimension, avec deux barrières semi-absorbantes, et où les probabilités de passage sont :

$$\left. \begin{aligned} p_{M,M+u} &= p \\ p_{M,M-u} &= q \\ p_{M,M} &= \varpi \end{aligned} \right\} \quad \text{avec} \quad p + q + \varpi = 1.$$

Un tel processus peut en effet être envisagé comme la projection sur une direction, par exemple la direction n° 1, d'un processus à n dimensions du type précédent, mais où les barrières relatives aux directions nos 2, 3, ..., n sont réfléchissantes pures.

On trouve ainsi par projection, avec les notations utilisées ci-dessus :

$$p^{(t)}_{A,M} = \sum_{k=1}^{k=l} \theta^{x-a} \frac{G(a, k)\, G(x, k)}{\sum_{x=1}^{x=l} [G(x, k)]^2} [\varpi + \sigma (z_k + z_k^{-1})]^t.$$

Cas particuliers du processus à n dimensions :

1° Toutes les barrières sont absorbantes pures : $\gamma_j^0 = \gamma_j^1 = 0$, $\forall j$ (1) et (2).

Corollaire 1. — *La probabilité $p^{(t)}_{A,M}$ s'écrit dans ce cas :*

$$p^{(t)}_{A,M} = \sum_{k_1=1}^{k_1=l_1} \cdots \sum_{k_n=1}^{k_n=l_n} \left(\prod_{j=1}^{j=n} \frac{2 \theta_j^{x_j - a_j}}{l_j + 1} \sin \pi \frac{k_j a_j}{l_j + 1} \sin \pi k_j \frac{x_j}{l_j + 1} \right) \left(\sum_{j=1}^{j=n} 2 \sigma_j \cos \pi \frac{k_i}{l_j + 1} \right)^t.$$

COROLLAIRE 2. — *Entre les instants t et $t+1$ la quantité de probabilité absorbée est*

$$w^{(t)}=\sum_{k_n=1}^{k_1=l_1}\cdots\sum_{k_1=1}^{k_n=l_n}\left(\prod_{j=1}^{j=n}\frac{2\theta_j^{-a_j}}{l_j+1}\,\frac{1-(-1)^{k_j}\theta_j^{l_j+1}}{\theta_j+\theta_j^{-1}-2\cos\pi\dfrac{k_j a_j}{l_j+1}}\sin\pi\frac{k_j a_j}{l_j+1}\sin\frac{k_j\pi}{l_j+1}\right)$$
$$\times\left(1-\sum_{j=1}^{j=n}2\sigma_j\cos\frac{k_j\pi}{l_j+1}\right)\left(\sum_{j=1}^{j=n}2\sigma_j\cos\pi\frac{k_j}{l_j+1}\right)^t.$$

COROLLAIRE 3. — *Lorsque t tend vers l'infini, l'absorption totale tend vers 1 : la distribution limite est nulle,* $p_{A,M}^{(\infty)}=0$.

2° Une des barrières au moins est semi-absorbante : un au moins des γ_j n'est pas nul. L'expression générale de $p_{A,M}^{(t)}$ permet de retrouver le fait que la répartition limite est nulle.

3° Toutes les barrières sont réfléchissantes pures : $\gamma_j^0=\gamma_j^1=1,\ \forall j$.

COROLLAIRE 1'. — *La probabilité $p_{A,M}^{(t)}$ se décompose en un terme indépendant du temps et de l'état initial, et un autre terme*

$$p_{A,M}^{(t)}=\prod_{j=1}^{j=n}\frac{\theta_j-\theta_j^{-1}}{\theta_j^{l_j}-\theta_j^{-l_j}}\,\theta_j^{2x_j-l_j-1}$$
$$+\sum_{k_1=1}^{k_1=l_1-1}\cdots\sum_{k_n=1}^{k_n=l_n-1}\left(\prod_{j=1}^{j=n}\theta_j^{x_j-a_j}\frac{G_j(a_j,k_j)\,G_j(x_j,k_j)}{\sum\limits_{x_j=1}^{x_j=l_j}[G_j(x_j,k)]^2}\right)\left[\sum_{j=1}^{j=n}\sigma_j(z_{k_j}+z_{k_j}^{-1})\right]^t.$$

La répartition stationnaire, exponentielle, est le produit des répartitions stationnaires relatives à chaque dimension. On retrouve ainsi la répartition limite, qui n'est autre que la répartition stationnaire :

COROLLAIRE 3'. — *La répartition limite est*

$$p_{A,M}^{(\infty)}=\prod_{j=1}^{j=n}\frac{\theta_j-\theta_j^{-1}}{\theta_j^{l_j}-\theta_j^{-l_j}}\,\theta_j^{2x_j-l_j-1}.$$

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) C. JORDAN, *Calculus of finite differences*, 2e éd., § 186 et 187, Chelsea Publishing Company; New-York, 1950.

(2) W. H. MAC CREA et F. J. W. WHIPPLE, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 60, 1940, p. 281-298.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'écoulement non permanent dans deux couches de perméabilité très différente.* Note (*) de MM. **Mladen Boreli** et **Milan Vukovitch**, présentée par M. Henri Villat.

Oxy étant un repère rectangulaire (Oy vertical, ascendant), on étudie le mouvement plan d'une nappe souterraine à travers le milieu poreux, remplissant la demi-bande

$$-M \leqq y \leqq m \qquad (0 \leqq x \leqq \infty).$$

(M et m étant deux longueurs données), formée de deux couches horizontales A et B. La couche supérieure A : $0 \leqq y \leqq m$ possède un coefficient de perméabilité k faible; on notera ε le coefficient de porosité effective de A. La couche B : $-M \leqq y \leqq 0$ est aquifère, c'est-à-dire à coefficient de perméabilité K élevé : $K/k > 20$. Le long du bord $x = 0$ de la demi-bande, le milieu poreux est en contact avec l'eau libre.

Nous admettons que, dans A, le champ des vitesses est vertical et que, dans B, ce champ est horizontal. On notera $H(x, t)$ la charge du liquide dans B et par $h(x, t)$ la profondeur de l'eau dans A.

Un raisonnement classique permet d'écrire

$$(1a) \qquad \varepsilon h \frac{\partial h}{\partial t} - k(H - h) = 0,$$

$$(1b) \qquad \varepsilon \frac{\partial h}{\partial t} - KM \frac{\partial^2 H}{\partial x^2} = 0.$$

Nous utiliserons (1 a) sous la forme approchée

$$(1c) \qquad \varepsilon \bar{h} \frac{\partial h}{\partial t} - k(H - h) = 0,$$

où $\bar{h}$ est constante égale à la valeur moyenne de $h(x, t)$ sur $0 \leqq x \leqq \infty$ et sur un intervalle de temps assez grand. On appellera $\bar{H}$ la charge moyenne dans B, définie de la même manière. Nous examinerons ici le cas particulier où le niveau de l'eau libre oscille périodiquement suivant la loi sinusoïdale

$$(a) \qquad H(0, t) = H_0 \sin \frac{2\pi t}{T},$$

où l'amplitude H_0 et la période T sont des constantes données. Nous avons explicité les solutions particulières, intéressantes pour la pratique, de (1 b) et (1 c), dans les deux cas suivants :

1° La loi (a) est valable pour $-\infty < t < \infty$. Alors les eaux dans A et B sont animées aussi d'oscillations sinusoïdales, de période T;

2° La loi (a) n'est valable qu'à partir de l'instant $t = 0$, la nappe pour $t < 0$ étant au repos avec $h = \bar{h} = \overline{H}$. On admet que les oscillations de l'eau libre s'effectuent autour du niveau initial $\bar{h} = \overline{H}$. On peut étudier ainsi le mécanisme de l'établissement du régime périodique : les formules asymptotiques obtenues doivent se réduire à celles du régime 1, par passage à la limite : $t \to \infty$.

Cas 1 : La solution est de la forme

$$(2a) \qquad h - \bar{h} = aS + bC,$$

$$(2b) \qquad H - \overline{H} = H_0 S,$$

$$(2c) \qquad S = e^{-\alpha \frac{x}{M}} \sin\left(2\pi \frac{t}{T} - \beta \frac{x}{M}\right); \qquad C = e^{-\alpha \frac{x}{M}} \cos\left(2\pi \frac{t}{T} - \beta \frac{x}{M}\right);$$

ici on a d'ailleurs : $\bar{h} = \overline{H}$.

Les constantes a, b, α, β sont données par les relations

$$(3a) \qquad \frac{b}{H_0} = \frac{R}{R^2+1}; \qquad \frac{a}{H_0} = \frac{1}{R^2+1};$$

$$(3b) \qquad \frac{\beta}{P} = \sqrt{\frac{b}{H_0} + \sqrt{\frac{a}{H_0}}} = \varphi_1(R); \qquad \frac{\alpha}{P} = \frac{\frac{a}{H_0}}{\frac{\beta}{P}} = \varphi_2(R),$$

où

$$R = \frac{2\pi\varepsilon\bar{h}}{Tk}; \qquad P = \sqrt{\frac{\varepsilon\pi M}{TK}}$$

sont deux nombres sans dimensions; α et β sont respectivement les facteurs d'amortissement et de retard; $\alpha = \beta = P$ correspond au cas d'un sol homogène où l'écoulement suit l'hypothèse de Dupuit.

L'examen des valeurs ci-dessus de α/P et β/P conduit aux conclusions suivantes :

a. Le facteur α/P est peu sensible aux variations de R; pratiquement, l'influence de la couche superficielle, peu perméable, sur α/P ne se fait donc sentir qu'à partir d'une perméabilité k très faible; l'amortissement diminue avec k. L'effet de la présence de la couche A sur α/P augmente quand la période diminue.

b. Le facteur β/P varie sensiblement avec R. Il s'ensuit que la présence d'une couche superficielle, peu perméable, établit une bonne corrélation entre les variations du niveau d'eau libre (par exemple dans une rivière) et celles des piézomètres donnant la charge de l'aquifère.

Cas 2 : La solution cherchée peut être déterminée au moyen de la transformation de Laplace. Ici encore, le retour au plan physique constitue l'opération la plus délicate. La solution relative à la charge s'exprime sous la forme

$$(4a) \qquad H - \overline{H} = H_0 S + I,$$

où

(4 *b*) $$I = 2 H_0 B \int_0^1 e^{-\frac{t}{T} B r} \sin\left(\sqrt{\frac{r}{1-r}} P \sqrt{\frac{B}{\pi}} \frac{x}{M}\right) \frac{dr}{r^2 B^2 + 4\pi^2},$$

(4 *c*) $$B = \frac{2\pi}{R} = \frac{kT}{\varepsilon \bar{h}}.$$

L'intégrale (4 *b*) a été tabulée graphiquement. Le premier terme du second membre de (4 *a*) figure déjà dans (2 *b*), relative au cas 1. C'est I, le deuxième terme du second membre de (4 *a*), tendant vers zéro si $t \to \infty$, qui décrit le mécanisme de l'établissement des oscillations périodiques.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Établissement d'une relation entre le cisaillement et la vitesse moyenne dans la couche limite turbulente d'un écoulement plan incompressible.* Note (*) de M. **Jean-François Roy**, présentée par M. Roger Brard.

Les équations intrinsèques de la couche limite turbulente d'un écoulement plan incompressible conduisent à une équation aux dérivées partielles du second ordre entre le cisaillement et la vitesse moyenne.

On s'intéresse à la couche limite turbulente d'un écoulement plan incompressible. p désigne la pression statique, q et θ les coordonnées polaires de la vitesse moyenne, q'_s et q'_n les fluctuations turbulentes de vitesse selon les lignes de courant moyennes s et leurs trajectoires orthogonales n. Si l'on introduit les quantités

$$p_t = p + \frac{1}{2}\rho\left(q^2 + \overline{q'^2_s} + \overline{q'^2_n}\right), \qquad p_e = \frac{1}{2}\rho\left(q^2 + \overline{q'^2_s} - \overline{q'^2_n}\right), \qquad \tau = -\rho\overline{q'_s q'_n},$$

et les opérateurs

$$\frac{\delta}{\delta s} = \frac{\partial}{\partial s} + 2\frac{\partial\theta}{\partial n}, \qquad \frac{\delta}{\delta n} = \frac{\partial}{\partial n} - 2\frac{\partial\theta}{\partial s},$$

les équations intrinsèques de quantité de mouvement s'écrivent ([1]), en négligeant les termes de viscosité moléculaire :

(1) $$\frac{\partial p_t}{\partial s} = \frac{\delta\tau}{\delta n} - \frac{\delta p_e}{\delta s},$$

(2) $$\frac{\partial p_t}{\partial n} = \frac{\delta\tau}{\delta s} + \frac{\delta p_e}{\delta n}.$$

L'élimination de la pression totale p_t entre les équations (1) et (2) conduit, à l'aide des nouveaux opérateurs

$$\frac{\delta^2}{\delta s^2} = \left(\frac{\partial}{\partial s} + \frac{\partial\theta}{\partial n}\right)\left(\frac{\partial}{\partial s} + 2\frac{\partial\theta}{\partial n}\right), \qquad \frac{\delta^2}{\delta s\,\delta n} = \left(\frac{\partial}{\partial s} + \frac{\partial\theta}{\partial n}\right)\left(\frac{\partial}{\partial n} - 2\frac{\partial\theta}{\partial s}\right),$$

$$\frac{\delta^2}{\delta n\,\delta s} = \left(\frac{\partial}{\partial n} - \frac{\partial\theta}{\partial s}\right)\left(\frac{\partial}{\partial s} + 2\frac{\partial\theta}{\partial n}\right), \qquad \frac{\delta^2}{\delta n^2} = \left(\frac{\partial}{\partial n} - \frac{\partial\theta}{\partial s}\right)\left(\frac{\partial}{\partial n} - 2\frac{\partial\theta}{\partial s}\right),$$

à l'équation

(3) $$\frac{\delta^2\tau}{\delta n^2} - \frac{\delta^2\tau}{\delta s^2} = \frac{\delta^2 p_e}{\delta n\,\delta s} + \frac{\delta^2 p_e}{\delta s\,\delta n},$$

où interviennent le cisaillement τ, la pression p_e et l'angle polaire de la vitesse qui apparaît par l'intermédiaire des courbures $\partial\theta/\partial s$ et $\partial\theta/\partial n$.

Deux approximations permettent de simplifier l'équation (3) :

1° On remarque d'abord que dans la pression p_e, les tensions turbulentes normales apparaissent par leur différence. Cette différence n'est pas rigou-

reusement nulle dans la couche limite où la turbulence n'est pas isotrope, mais elle est sensiblement négligeable devant la pression dynamique

$$p_d = \frac{1}{2}\rho q^2,$$

à laquelle peut donc être assimilée la pression p_e. En tenant compte alors de l'équation de conservation de la masse qui s'écrit

$$(4) \qquad \frac{\partial p_d}{\partial s} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{\partial q}{\partial s} + q\frac{\partial \theta}{\partial n} = 0,$$

l'équation (3) devient

$$(5) \qquad \frac{\partial^2 \tau}{\partial n^2} - \frac{\partial^2 \tau}{\partial s^2} = \frac{\partial^2 p_d}{\partial s \partial n}.$$

L'équation (4) permet d'éliminer la courbure $\partial\theta/\partial n$ de l'équation (5) qui peut alors être développée sous la forme

$$(6) \qquad \frac{\partial^2 \tau}{\partial n^2} - \frac{\partial^2 \tau}{\partial s^2} - 3\frac{\partial \tau}{\partial n}\frac{\partial \theta}{\partial s} + \frac{3}{q}\frac{\partial \tau}{\partial s}\frac{\partial q}{\partial s} - 4\tau\left[\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial \theta}{\partial s}\right) - \left(\frac{\partial \theta}{\partial s}\right)^2\right]$$
$$- \rho q\left[\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial q}{\partial n}\right) - \frac{\partial q}{\partial s}\frac{\partial \theta}{\partial s} - q\frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2}\right] = 0.$$

2° Si l'on admet maintenant que la courbure $\partial\theta/\partial s$ des lignes de courant est constante au travers de la couche limite, ce qui fait qu'elle n'est plus une inconnue du problème, l'équation (5) constitue une relation où n'interviennent plus que le cisaillement et la vitesse moyenne. Cette relation se met sans difficulté sous la forme

$$(7) \qquad \frac{\partial^2}{\partial n^2}\left[\tau - \frac{\partial}{\partial s}\int_0^n \rho q^2\,dn\right] - \frac{\partial^2 \tau}{\partial s^2} = 0.$$

Les approximations classiques de la couche limite conduisent à substituer à l'équation (7) l'équation simplifiée

$$(8) \qquad \frac{\partial^2}{\partial n^2}\left(\tau - \frac{\partial}{\partial s}\int_0^n \rho q^2\,dn\right) = 0$$

qui s'intègre sous la forme

$$(9) \qquad \frac{\tau - \tau_0}{\rho} = \int_0^n \frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{q^2 - Q^2}{2}\right)dn,$$

τ_0 désignant le cisaillement à la paroi et Q la vitesse à la frontière de la couche limite.

L'équation (9) permet de retrouver immédiatement l'équation de Karman :

$$(10) \qquad \frac{\tau_0}{\rho Q^2} = \frac{d\delta^{**}}{ds} + (\delta^* + 2\delta^{**})\frac{1}{Q}\frac{dQ}{ds},$$

δ^* et δ^{**} désignant les épaisseurs de déplacement et de quantité de mouvement :

$$\delta^* = \int_0^{\delta} \left(1 - \frac{q}{Q}\right) dn, \qquad \delta^{**} = \int_0^{\delta} \frac{q}{Q}\left(1 - \frac{q}{Q}\right) dn.$$

Elle permet, d'autre part, de déterminer la forme des profils de cisaillement à partir d'une loi de distribution transversale des vitesses dans la couche limite.

Ces résultats apportent une nouvelle preuve de l'intérêt des coordonnées intrinsèques :

Lorsqu'on adjoint à chacune des dérivées partielles un terme représentant l'effet de courbure associé, ce qui amène à introduire les opérateurs δ, les équations intrinsèques prennent une forme très simple qui, d'ailleurs, constitue souvent une généralisation des équations cartésiennes approchées auxquelles conduisent les approximations classiques de couche limite.

D'autre part, l'obtention de la relation cherchée entre le cisaillement et la vitesse tient au fait qu'il est possible, en coordonnées intrinsèques, d'éliminer l'angle polaire de la vitesse du nombre des inconnues. La possibilité équivalente n'existe pas en coordonnées cartésiennes.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) J. F. Roy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4420.

(*Bassin d'Essais des Carènes, Paris.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *L'écoulement turbulent établi dans les tuyaux.* Note (*) de M. **Jean Gosse**, présentée par M. Léopold Escande.

Une controverse est née de l'étude des variations simultanées des coefficients de diffusion par turbulence de la chaleur a_t, de la matière D_t et de la quantité de mouvement ν_t, dans le cas d'écoulement établi dans un tuyau. Suivant certains auteurs [(1), (2)], ces coefficients varient radialement d'une façon quasi parabolique avec valeur maximale à mi-rayon. Selon d'autres [(3), (4)], ν_t et a_t décroissent depuis l'axe du tube jusqu'à la paroi pour y atteindre une valeur nulle. Les mesures les plus récentes donnent progressivement raison à cette dernière description. On présentera ici une loi de distribution des vitesses compatible avec les résultats expérimentaux déjà classiques, et il sera montré que le profil de variation de ν_t est effectivement maximal sur l'axe.

On désigne par r le rayon du tube, y la distance à l'axe d'un point où la vitesse du fluide est u; par u_0 la vitesse au centre de la section, par ν le coefficient de viscosité cinématique moléculaire et l'on conserve la notation habituelle $u_* = \sqrt{\tau_0/\rho}$ pour la vitesse dite de frottement. L'équation du mouvement s'écrit

$$\left(1+\frac{\nu_t}{\nu}\right)\frac{d\left(\dfrac{u}{u_*}\right)}{d\left(\dfrac{y}{r}\right)} = -\frac{u_* r}{\nu}\left(\frac{y}{r}\right). \tag{1}$$

Pour atteindre la valeur de ν_t/ν en chaque point du fluide il faut connaître le profil des vitesses. Celui-ci sera décrit empiriquement par une loi qui doit respecter les conditions suivantes :

1° La vitesse est nulle sur la paroi et maximale sur l'axe du tube;

2° La tension pariétale est uniquement liée à la viscosité moléculaire du fluide;

3° La loi de perte de charge déterminée par de nombreux expérimentateurs (5) s'exprime par

$$\frac{1}{\sqrt{C_f}} = \alpha\, L_n\left(\frac{u_* r}{\nu}\sqrt{C_f}\right)+\beta$$

en posant

$$C_f = 2\left(\frac{u_*}{u_0}\right)^2,$$

α et β étant des constantes.

On est conduit à l'expression suivante valable dans toute la section du tube :

$$\frac{u}{u_*} = A L_n\left\{1+\frac{B u_* r}{\nu}\left[1-\left(\frac{y}{r}\right)^2\right]\left(e^{-C\left(\frac{y}{r}\right)^2}+D\right)\right\}, \tag{2}$$

avec

$$A = 2{,}43, \qquad B = 16{,}47, \qquad C = 1{,}815, \qquad D = -0{,}15.$$

Le choix de ces valeurs numériques réalise l'accord avec les résultats expérimentaux connus. Il est usuel de distinguer deux régions distinctes, l'une très proche de la paroi où u/u_* n'est fonction que de la variable $(u_*/\nu)(r-y)$; l'autre plus étendue pour laquelle $(u_0-u)/u_*$ est uniquement fonction de y/r. L'équation (2) vérifie bien cela, car l'expression

$$(3)\qquad \frac{u_0-u}{u_*}=-\mathrm{AL}_n\left\{\frac{1+\frac{\mathrm{B}u_*r}{\nu}\left[1-\left(\frac{y}{r}\right)^2\right]\left(e^{-c\left(\frac{y}{r}\right)^2}+\mathrm{D}\right)}{1+(1+\mathrm{D})\,\mathrm{B}\frac{u_*r}{\nu}}\right\}$$

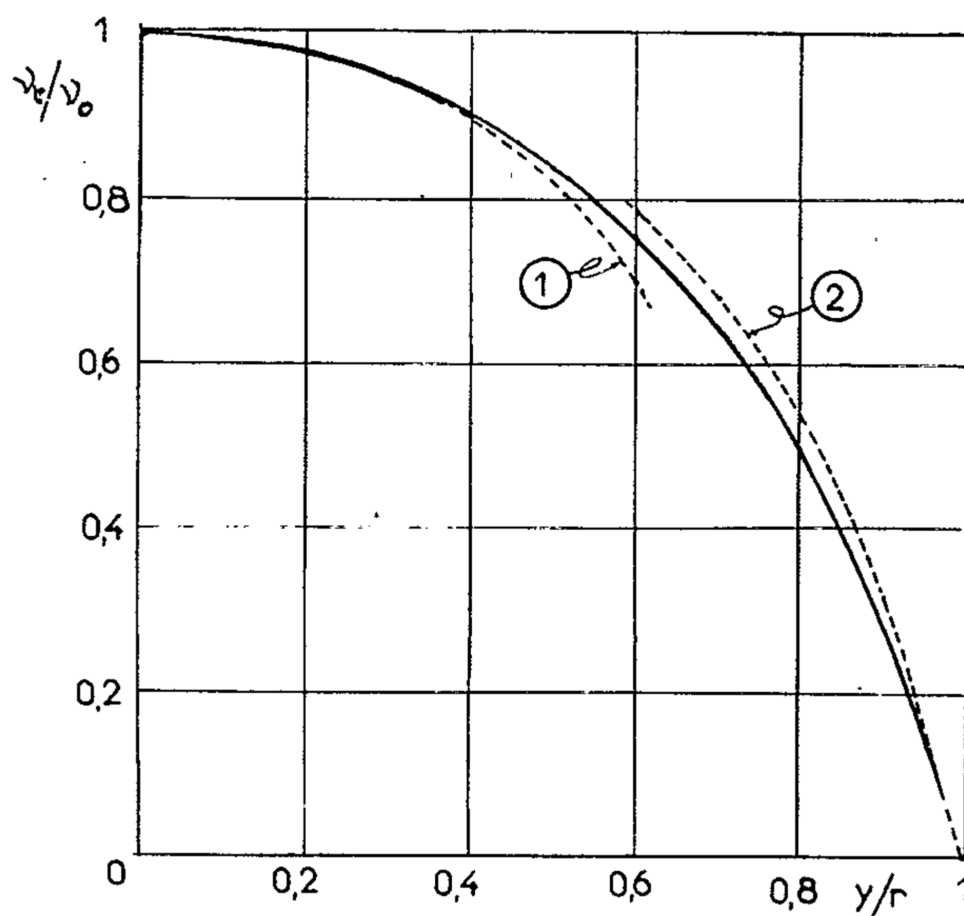
peut prendre une forme simple du fait que $\mathrm{B}(u_*r/\nu)$ possède une valeur très élevée dès que le nombre de Reynolds est supérieur à 4.10^3. Si y/r n'est pas trop voisin de l'unité, la relation (3) s'écrira

$$(4)\qquad \frac{u_0-u}{u_*}=-\mathrm{AL}_n\left\{\frac{\left[1-\left(\frac{y}{r}\right)^2\right]\left(e^{-c\left(\frac{y}{r}\right)^2}+\mathrm{D}\right)}{1+\mathrm{D}}\right\}.$$

On vérifie ainsi que $(u_0-u)/u_*$ est exprimable en fonction de y/r, indépendamment du nombre de Reynolds caractéristique de l'écoulement.

A partir des équations (1) et (2), on détermine l'évolution radiale de ν_t/ν. On constate que le rapport est maximal sur l'axe du tuyau

$$(5)\qquad \frac{\nu_0}{\nu}=0,0656\frac{u_*r}{\nu}.$$



Si l'on utilise la relation (4) pour représenter dans son large domaine de validité l'évolution de ν_t/ν_0, on obtient

$$(6)\qquad \frac{\nu_t}{\nu_0}=\left(1+\frac{\mathrm{C}}{1+\mathrm{D}}\right)\frac{\left[1-\left(\frac{y}{r}\right)^2\right]\left(e^{-c\left(\frac{y}{r}\right)^2}+\mathrm{D}\right)}{e^{-c\left(\frac{y}{r}\right)^2}+\mathrm{D}+\mathrm{C}\,e^{-c\left(\frac{y}{r}\right)^2}\left[1-\left(\frac{y}{r}\right)^2\right]}.$$

Ainsi le rapport ν_t/ν_0 est lui aussi uniquement fonction de y/r dans toute la section du tube à l'exception de la région contiguë à la paroi. On pourrait montrer que, dans cette zone d'exclusion, d'autant plus mince que le nombre de Reynolds est élevé, le rapport ν_t/ν est fonction de $(u_*/\nu)(r-y)$. Sur la figure ci-contre, la courbe en trait plein correspond à l'équation (6), tandis que les courbes 1 et 2 représentent les résultats de deux méthodes expérimentales différentes [(3), (6)] qui, par essence, possèdent des précisions optimales dans des régions distinctes.

Un point important concerne la valeur de ν_0 qui, selon l'équation (5), égale à 6 % près celles des coefficients de diffusion thermique et massique déterminées expérimentalement sur l'axe du tube (7). Par suite, dans cette région, les trois entités chaleur, quantité de mouvement et matière diffusent de façon identique conformément à l'hypothèse de Reynolds.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) SCHLICHTING, *Boundary layer theory*, Pergamon Press, 1955.

(2) DEISSLER, *Turbulent flows and heat transfer*, Princeton University Press, 1959.

(3) J. GOSSE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2725.

(4) SLEICHER, *Trans. A. S. M. E.*, 80, 1958, p. 693.

(5) ROSS, *Proceedings of the Midwestern Conference on Fluid Mechanics*, University of Minnesota, 1953.

(6) ABBRECHT et CHURCHILL, *A.I.C.H.E. J.*, 6, 1960, p. 268.

(7) MALENGE et GOSSE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3118.

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *Sur la position de l'onde de choc attachée dans les écoulements coniques.* Note (*) de M. **Max Bausset**, présentée par M. Henri Villat.

Extension au cas de la magnétodynamique des fluides d'un résultat relatif à l'aérodynamique, établi dans une Note précédente (1).

1. Un cône de révolution de demi-angle au sommet θ_s est placé dans un fluide compressible doué de conductivité électrique supposée infinie. La vitesse $\vec{V}$ de composantes polaires (u, v) est colinéaire au champ magnétique $\vec{H}$ de composantes (l, m) et parallèle à l'infini amont à l'axe du cône. On néglige la conductivité thermique et la viscosité. p, ρ, γ, μ désignent la pression, la masse spécifique, l'indice adiabatique et la perméabilité magnétique respectivement. On introduira le paramètre $M^2 = (\rho/\gamma p) V^2$ et le nombre d'Alfvén : $A^2 = (4\pi\rho/\mu)(V^2/H^2)$. Nous supposerons qu'on est dans le cas où une onde de choc stationnaire est attachée au sommet du cône.

2. La détermination de l'écoulement exige d'abord la résolution du système (1) :

$$(1)\quad \begin{cases} \rho v(u' - v) - m(l' - m) = 0, \\ \rho v(u' + v) + \dfrac{p'}{\gamma} + l(l' - m) = 0, \\ (\rho v \sin\theta)' + 2\rho u \sin\theta = 0, \\ (p\rho^{-k})' = 0, \\ mu - lv = 0, \\ l + m' = 0, \end{cases}$$

les dérivations étant faites par rapport à la seule variable d'espace θ dont dépendent les inconnues u, v, l, m, p, ρ.

Les conditions aux limites sur l'obstacle se réduisent à la condition

$$(2)\quad v(\theta_s) = 0$$

et sur l'onde de choc obtenue pour $\theta = \theta_w$, les conditions suivantes sont satisfaites :

$$(3)\quad \begin{cases} \rho uv - lm = M^2 \sin\theta_w \cos\theta_w + \dfrac{M^2}{A^2} \sin\theta_w \cos\theta_w, \\ \rho v^2 + \dfrac{p}{\gamma} + \dfrac{l^2 + m^2}{2} = M^2 \sin^2\theta_w + \dfrac{1}{\gamma} + \dfrac{M^2}{A^2}, \\ \rho v = -M \sin\theta_w, \\ m = -\dfrac{M}{A} \sin\theta_w, \\ mu - lv = 0, \\ \dfrac{u^2 + v^2}{2} + \dfrac{1}{\gamma - 1}\dfrac{p}{\rho} = \dfrac{M^2}{2} + \dfrac{1}{\gamma - 1}. \end{cases}$$

La valeur sur l'onde de choc du quotient $\rho v/m$ étant indépendante de θ_w et la colinéarité des vecteurs $\vec{V}$ et $\vec{H}$ n'étant pas détruite par le choc, le système (1) peut être remplacé par le système (4) dans lequel les deux dernières équations ne contiennent que les variables u et v :

$$(4)\quad\left\{\begin{aligned}
&p=\left[\frac{\gamma-1}{2}(M^2-u^2-v^2)+1\right]\frac{(v-u')v\sin\theta}{\lambda^2[(v-u')v\sin\theta+u(v'\sin\theta+v\cos\theta+2u\sin\theta)]},\\
&\rho'=\frac{(u'-v)[v'\sin\theta+v\cos\theta+2u\sin\theta]}{\lambda^2[(v-u')v\sin\theta+u(v'\sin\theta+v\cos\theta+2u\sin\theta)]},\\
&\left[\frac{\gamma-1}{2}(M^2-u^2-v^2)+1\right](v'+v\,\mathrm{cotg}\,\theta+2u)-v(uu'+vv')=0,\\
&(v'-u'')v[(v-u')v\sin\theta+u(v'\sin\theta+v\cos\theta+2u\sin\theta)]\\
&\quad-2(v-u')(v'+v\,\mathrm{cotg}\,\theta+u)\\
&\qquad\times[(v-u')v\sin\theta+u(v'\sin\theta+v\cos\theta+2u\sin\theta)]\\
&\quad+(u'-v)v[2vv'\sin\theta-u''v\sin\theta+v''u\sin\theta+v^2\cos\theta+4uu'\sin\theta\\
&\qquad\qquad+2uv'\cos\theta+2u^2\cos\theta-uv\sin\theta]=0,
\end{aligned}\right.$$

on a posé

$$\lambda=\frac{\vec{H}}{\rho\vec{v}}.$$

Les conditions (3) se réduisent de même au système (5) :

$$(5)\quad\left\{\begin{aligned}
&u(\theta_w)=\frac{M\cos\theta_w}{v+\lambda^2M\sin\theta_w}(1-\lambda^2)v,\\
&p(\theta_w)=-\gamma M^2\sin^2\theta_w+1+\frac{\lambda^2}{2}\gamma M^2\cos^2\theta_w\\
&\qquad\qquad+\gamma M\sin\theta_w v-\frac{\gamma\lambda^2(1-\lambda^2)^2M\sin^2\theta_w\cos^2\theta_w}{2(v+\lambda^2M\sin\theta_w)^2},\\
&r(\theta_w)=\frac{-M\sin\theta_w}{v},\\
&[(\gamma-1)M^2\sin^2\theta_w+2+(\gamma+1)vM\sin\theta_w][v+\lambda^2m\sin\theta_w]^2\\
&\quad+\lambda^2M^2\cos^2\theta_w[\gamma v^2+[\gamma-2+(\gamma+1)\lambda^2]vM\sin\theta_w+(\gamma-1)M^2\sin^2\theta_w]=0.
\end{aligned}\right.$$

Le système (4) possède naturellement la solution exacte représentant un écoulement uniforme autour de l'obstacle $\theta_s=0$. Si l'on pose alors

$$u=M\cos\theta+\sum_{n=1}^{\infty}\eta^n\alpha_n(\theta),$$

$$v=-M\sin\theta+\sum_{n=1}^{\infty}\eta^n\beta_n(\theta),$$

η désignant un paramètre sans dimensions, les fonctions $\alpha_1(\theta)$ et $\beta_1(\theta)$ ont pour expressions

$$(6)\quad\left\{\begin{aligned}
&\alpha_1(\theta)=K\left[\sqrt{A^2+M^2-1-A^2M^2\sin^2\theta}+\frac{(A^2-1)\cos\theta}{2\sqrt{A^2+M^2-1}}\log|f(\theta)|\right],\\
&\beta_1(\theta)=K\left[\sqrt{A^2+M^2-1-A^2M^2\sin^2\theta}\,\mathrm{cotg}\,\theta-\frac{(A^2-1)\sin\theta}{2\sqrt{A^2+M^2-1}}\log|f(\theta)|\right],
\end{aligned}\right.$$

K désignant une constante qui dépend du choix de θ_s, M, A et du nombre η et où l'on a

$$f(\theta)=\frac{\sqrt{A^2+M^2-1-A^2M^2\sin^2\theta}-\sqrt{A^2+M^2-1}\cos\theta}{\sqrt{A^2+M^2-1-A^2M^2\sin^2\theta}+\sqrt{A^2+M^2-1}\cos\theta}.$$

3. L'onde de choc est atteinte lorsque la relation (7) est remplie :

$$(7)\quad [(\gamma-1)u^2v^2\sin^2\theta+2D^2+(\gamma+1)uv^2\sin\theta\, D][D+\lambda^2u\sin^2\theta]$$
$$+\lambda^2u^2v^2\cos^2\theta[\gamma D^2+[\gamma-2+(\gamma+1)\lambda^2]u D\sin\theta+(\gamma-1)\lambda^2u^2\sin^2\theta]=0,$$

où l'on a posé

$$D=v\cos\theta-\lambda^2(u\sin\theta+v\cos\theta).$$

Cette relation définit θ_w comme fonction de θ_s, γ, A et M. Le paramètre η étant arbitraire on choisira $\eta=M\sin\theta_s$. K sera alors déterminé par la condition sur l'obstacle qui se réduit à

$$(8)\qquad \beta_1(\theta_s)=1.$$

Pour déterminer le développement de θ_w par rapport à θ_s il y a lieu de considérer comme en aérodynamique toutes les fonctions $\alpha_n(\theta)$ ([2]); la résolution de ce problème (analogue au problème correspondant de l'aérodynamique) et l'élimination de K entre (7) et (8) conduit au développement suivant :

$$(9)\quad \cos\theta_w=\frac{\sqrt{(A^2-1)(M^2-1)}}{AM}-\frac{3}{8}\,\frac{A(A^2-1)^{\frac{1}{2}}[(\gamma+1)(A^2-1)+3(M^2-1)]^2}{(A^2+M^2-1)^3(M^2-1)^{\frac{3}{2}}}M^5\theta_s^4+\ldots,$$

les termes non écrits étant d'ordre supérieur à θ_s^4.

La formule (9) est valable pour les chocs faibles seulement car la solution uniforme dont on est parti correspond à l'onde magnétosonique. Cette formule est valable ([3]) aussi bien pour les chocs lents :

$$\frac{M^2}{A^2+M^2}\leqq M^2\leqq 1$$

que pour les chocs rapides $A^2\geqq 1$.

4. Dans le cas du problème analogue relatif aux écoulements à deux dimensions autour d'un dièdre de demi-ouverture θ_s, on avait obtenu ([4])

$$\cos\theta_w=\frac{\sqrt{(A^2-1)(M^2-1)}}{AM}-\frac{(\gamma+1)(A^2-1)+3(M^2-1)}{4A(A^2+M^2-1)^{\frac{1}{2}}(M^2-1)}M\theta_s+[\theta_s^2].$$

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) BAUSSET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1572.

(2) VAN DYKE, *N. A. C. A.*, 2200, 1951.

(3) A. AKHIEZER, G. LINBARSKII et R. POLOVIN, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 35, nº 8, 1959, p. 507-511.

(4) PEYRET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1971.

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *Sur la stabilité des chocs attachés à la pointe d'un dièdre.* Note (*) de M. **Henri Cabannes**, présentée par M. Henri Villat.

On détermine et l'on étudie les chocs stationnaires stables, chocs lents et chocs rapides, qui, en magnétodynamique des fluides, peuvent être attachés à la pointe d'un dièdre.

1. Nous considérons un fluide compressible conducteur d'électricité; la viscosité, la conductivité thermique et la résistivité électrique sont négligées; la perméabilité magnétique μ et l'indice adiabatique γ sont supposés constants. A l'infini amont l'écoulement est uniforme : la vitesse $\vec{V}$, la pression p, la masse spécifique ρ sont constantes; le champ magnétique $\vec{H}$, également uniforme est colinéaire à $\vec{V}$. Un dièdre immobile, de demi-angle θ, est placé dans le fluide de telle sorte que l'arête soit perpendiculaire à $\vec{V}$ et le plan bissecteur parallèle à $\vec{V}$. Lorsque les conditions sont telles qu'une onde de choc stationnaire soit attachée à la pointe d'un dièdre, l'angle β que fait le plan du choc avec le plan bissecteur du dièdre est déterminé par l'équation suivante [1] :

$$A x^4 + (B\varepsilon^2 - 1)\,x^2 + (C\varepsilon^2 + 1)\,\varepsilon^2 = 0, \tag{1}$$

avec

$$x^2 = \frac{\rho V^2}{\gamma p}, \qquad \varepsilon^2 = \frac{\mu H^2}{4\pi\gamma p};$$

$$A = \frac{\operatorname{tg}\beta}{1+\operatorname{tg}^2\beta}\,\frac{\operatorname{tg}\beta - \left(\frac{\gamma-1}{2}\operatorname{tg}^2\beta + \frac{\gamma+1}{2}\right)\operatorname{tg}\theta}{1+\operatorname{tg}\beta\operatorname{tg}\theta},$$

$$B = -\frac{2\operatorname{tg}\beta - \gamma(1+2\operatorname{tg}^2\beta)\operatorname{tg}\theta + (\gamma+2)\operatorname{tg}\beta\operatorname{tg}^2\theta}{2(1+\operatorname{tg}\beta\operatorname{tg}\theta)(\operatorname{tg}\beta-\operatorname{tg}\theta)},$$

$$C = -\operatorname{tg}\theta\,\frac{1+\operatorname{tg}^2\beta}{1+\operatorname{tg}\beta\operatorname{tg}\theta}\,\frac{(\gamma+1)\operatorname{tg}\beta - \gamma\operatorname{tg}\theta + \operatorname{tg}\beta\operatorname{tg}^2\theta}{2(\operatorname{tg}\beta-\operatorname{tg}\theta)^2}.$$

Les solutions de l'équation (1) qui correspondent à une diminution de l'entique sont à exclure. Parmi les solutions restantes, seules celles qui correspondent à un écoulement stable représenteront un choc pouvant avoir une réalité physique.

2. Le choix d'un critère de stabilité comporte naturellement une certaine part d'arbitraire. Nous conviendrons d'adopter les conclusions auxquelles sont parvenus M. Germain, par une étude sur la structure des chocs [2] et MM. Akhiezer, Liubarskii et Polovin par une étude du problème aux limites linéarisé [3], associée à l'évolution de perturbations infiniment petites dans un écoulement discontinu. Ces considérations fort différentes

conduisent aux mêmes conditions de stabilité; seuls sont stables les chocs qui satisfont les inégalités suivantes :

(2) Chocs lents : $U_- \leqq V_n \leqq U$ et $V_n^{(2)} \leqq U_-^{(2)}$;

(3) Chocs rapides : $U_+ \leqq V_n$ et $U^{(2)} \leqq V_n^{(2)} \leqq U_+^{(2)}$;

U_+ et U_- désignent la célérité des ondes magnétosoniques respectivement rapide et lente; U désigne la célérité des ondes d'Alfven. V_n représente la composante de la vitesse du fluide sur la normale à l'onde de choc. L'exposant $^{(2)}$ est relatif à l'état aval.

3. L'introduction des inégalités (2) dans les équations de choc, conduit à ne conserver, dans les courbes de choc $\beta = \beta(x)$ (γ, ε^2, θ fixés), définies par l'équation (1), que les arcs limités par les chocs destructeurs (the switch-off shocks); en ces chocs, on a :

soit $x = \varepsilon$, $\beta = \frac{\pi}{2} + \theta$ (choc destructeur faible),

soit $x = \varepsilon$, $\beta = \pi$ (choc destructeur fort).

Le choc destructeur faible correspond au point double des courbes de choc; la dérivée $(d\beta/dx)$ y est la racine négative de l'équation

$$\left(\frac{\varepsilon\, d\beta}{2\, dx}\right)^2 + \frac{2 + \varepsilon^2(\gamma \sin^2\theta - 2\cos^2\theta)}{\varepsilon^2 \sin\theta \cos\theta}\left(\frac{\varepsilon\, d\beta}{2\, dx}\right) - (\gamma + 1) = 0.$$

Le choc destructeur fort ne peut apparaître que si la vitesse amont est parallèle à l'une des faces du dièdre (et non au plan bissecteur); du côté du choc où se trouve le dièdre, le fluide est au repos.

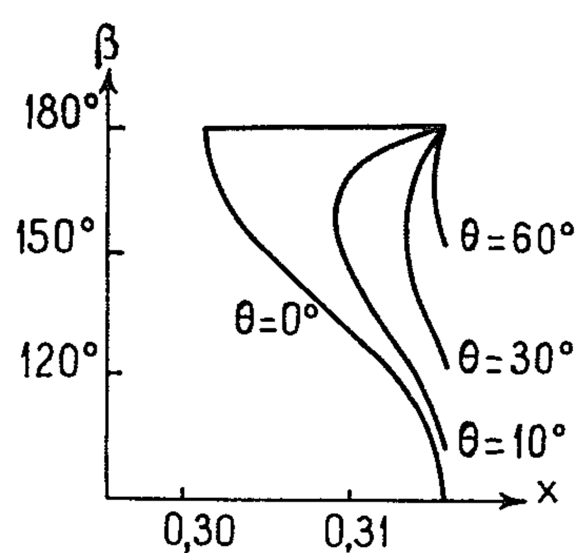


Fig. 1. — Choc lent.

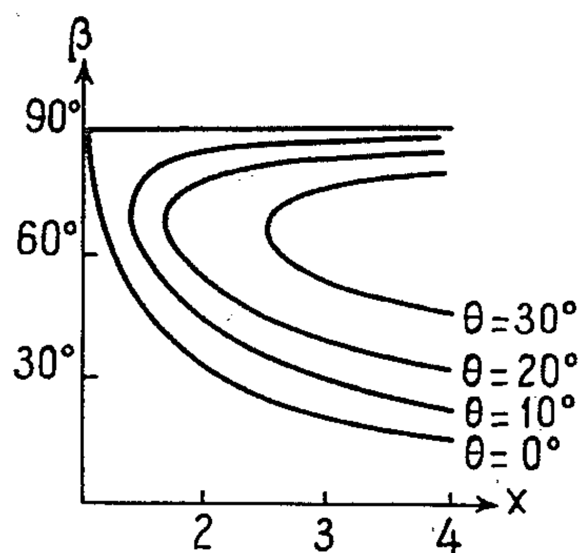


Fig. 2. — Choc rapide.

Champ magnétique faible; $\gamma = 7/5$; $\varepsilon^2 = 0,1$.

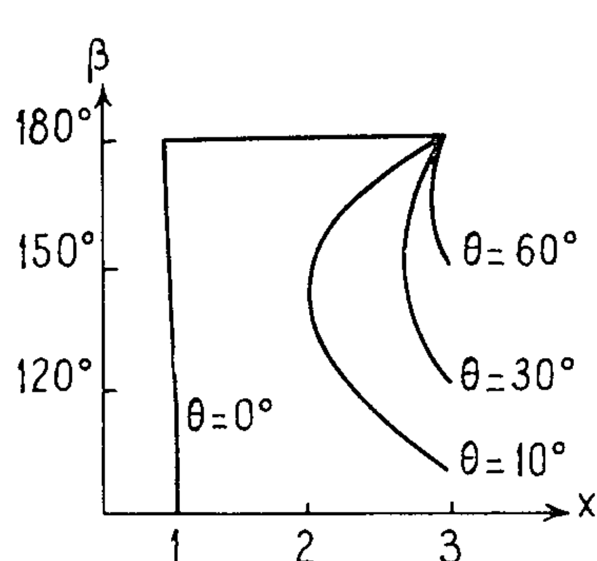
Les chocs destructeurs limitent les arcs des courbes de choc représentant les chocs lents (*fig.* 1 et 3). Quel que soit le demi-angle du dièdre (angle aigu), le choc lent existe dès que x appartient à un certain intervalle $x_m(\theta, \varepsilon^2, \gamma) \leqq x \leqq \varepsilon$. Le choc lent n'apparaît que dans les écoulements subalfvéniques et l'angle β correspondant à un choc lent est toujours obtus.

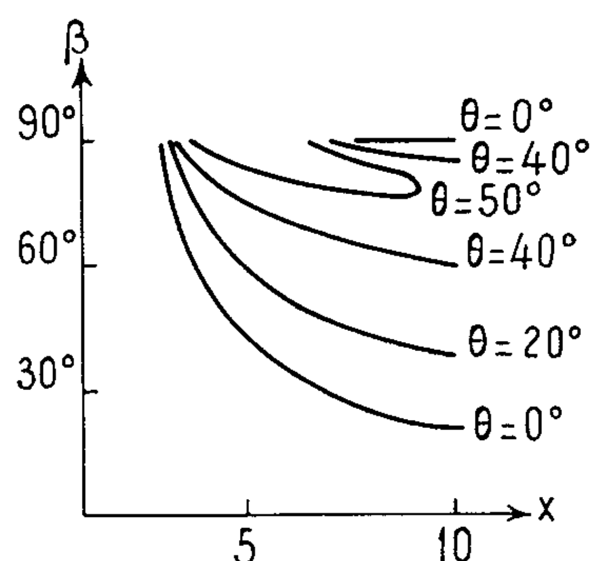
....

4. L'introduction des inégalités (3) dans les équations de choc, conduit à ne conserver dans les courbes de choc que les arcs limités par les chocs créateurs (the switch-on shocks); en ces chocs, on a

$$\beta = \frac{\pi}{2} \quad \text{et} \quad (x^2 - \varepsilon^2)\{(\gamma - 1)x^2 - (\gamma + 1)\varepsilon^2 + 2\} + \varepsilon^4 \operatorname{tg}^2\theta = 0.$$

Les chocs créateurs, qui ne correspondent à un accroissement d'entique

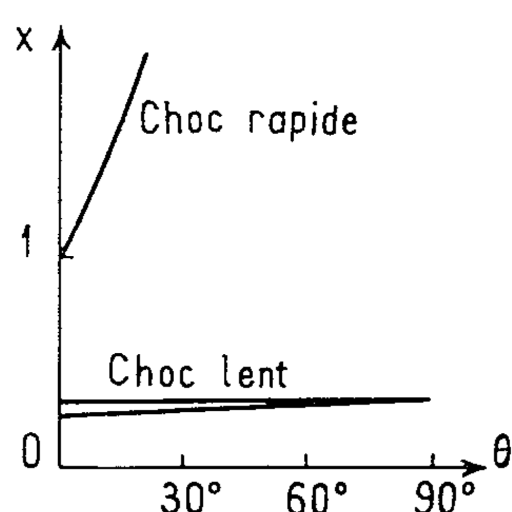


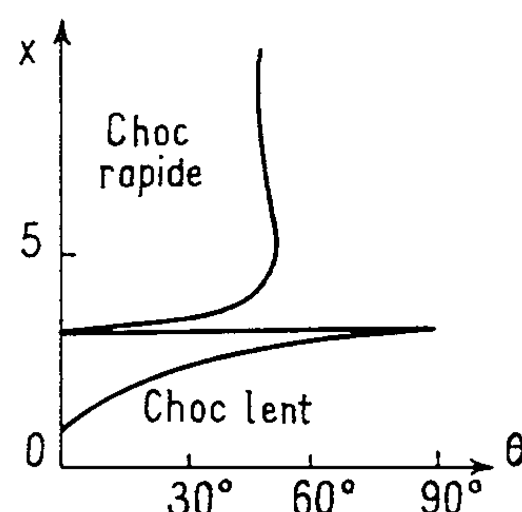


Champ magnétique fort; $\gamma = 7/5$; $\varepsilon^2 = 10$.

Fig. 3. — Choc lent. Fig. 4. — Choc rapide.

que pour $\varepsilon^2 > 1$, limitent les arcs de courbes de choc représentant les chocs rapides. Lorsque le champ magnétique est faible, le choc rapide ne peut exister que pour $\theta <$ arc sin γ^{-1} (*fig.* 2). Lorsque le champ magnétique est fort, le choc rapide peut exister pour $\theta \leqq$ arc tg $\{(1 - \varepsilon^{-2})(\gamma - 1)^{-1/2}\}$ (*fig.* 4). Le choc rapide n'apparaît que dans les écoulements superalfvéniques et l'angle β correspondant à un choc rapide est toujours aigu.





Champ magnétique faible. Champ magnétique fort.

Fig. 5. — Attachement et détachement des chocs; $\gamma = 7/5$.

5. Il est possible, lorsque γ et ε^2 sont fixes, de discuter suivant les valeurs de θ et x l'existence des chocs lent et rapide (*fig.* 5). Les domaines d'existence des chocs lent et rapide sont disjoints pour $\varepsilon^2 < 1$; ils se touchent au point $\theta = 0$, $x = \varepsilon$ pour $\varepsilon^2 \geqq 1$. La courbe qui limite le domaine d'existence des chocs rapides, possède l'asymptote $\theta =$ arc sin γ^{-1}, indépendante de ε^2. Dans le cas des champs magnétiques faibles, le compor-

tement des chocs rapides est analogue au comportement des chocs de l'aérodynamique. Dans le cas des champs magnétiques forts, un phénomène nouveau apparaît; lorsque, θ étant donné supérieur à arc sin γ^{-1}, x croît, le choc rapide peut s'attacher pour une valeur $x = x_m(\theta, \varepsilon^2, \gamma)$; lorsqu'il en est ainsi, il se détache toujours pour une nouvelle valeur $x = x_M(\theta, \varepsilon^2, \gamma)$. En dehors des domaines d'existence des chocs lents ou rapides, le choc est détaché.

Les courbes indiquées sur les figures 5 différent des courbes analogues que nous avions obtenues antérieurement (4) et pour lesquelles les questions de stabilité n'étaient pas prises en considération.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) H. Cabannes, *La Recherche aéronautique*, 71, 1959, p. 3-9.

(2) P. Germain, *O.N.E.R.A.*, publication n° 97, 1959.

(3) Akhiezer, Liubarskii et Polovin, *Zh. Eksp. Teoret. Fis.*, 35, 1958, p. 731-737.

(4) H. Cabannes, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 1960, p. 973-976.

HYDRAULIQUE. — *Longueurs d'onde des rides d'écoulement et des rides d'oscillation sur les fonds affouillables.* Note (*) de M. **Jean Larras**, transmise par M. Léopold Escande.

Synthèse des résultats publiés jusqu'à ce jour par l'emploi des mêmes rapports sans dimensions pour les deux sortes de rides.

1. Nous allons montrer que la longueur d'onde λ des rides d'écoulement et des rides d'oscillation ne dépend que de la vitesse du liquide u près du fond — pour une nature de matériaux mobiles, pour un liquide et pour une période d'oscillation donnés — lorsqu'on prend le diamètre moyen des matériaux d comme unité de longueur et leur vitesse de chute libre dans le liquide W comme unité de vitesse.

Sous réserve, toutefois, que la hauteur d'eau soit de plus de cinq fois la hauteur des rides.

Et sous réserve plus générale que nous développerons au paragraphe 5 plus loin.

2. Nous avons utilisé tout d'abord les résultats que nous avions déjà publiés sur les rides d'oscillation dues à des clapotis de 2,01 s de période dans une gamme de diamètres et de poids spécifiques étendue [1] et nous avons pris le maximum de vitesse de l'eau près des extrémités du système de rides comme mesure de la vitesse de l'eau près du fond.

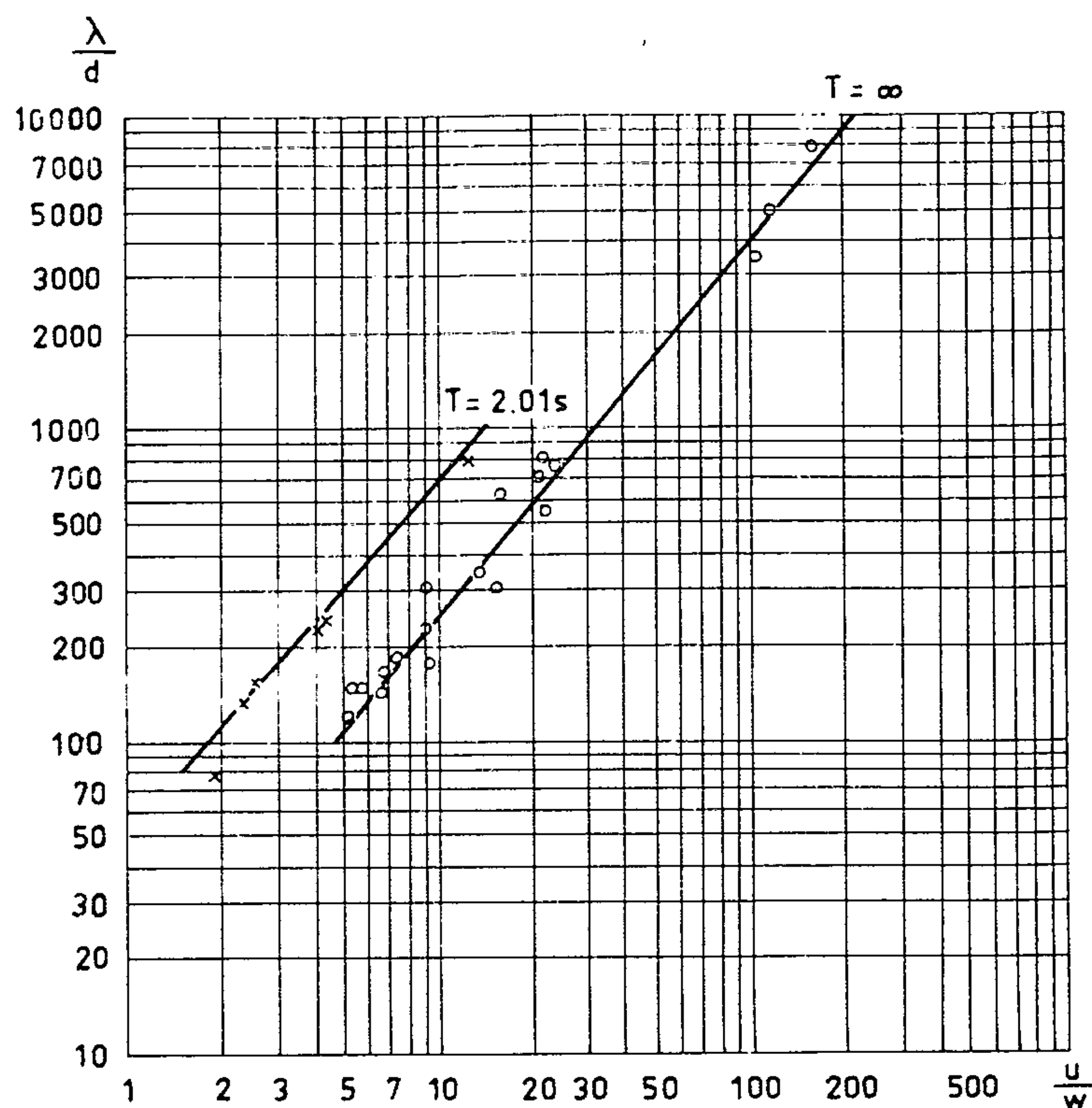


Fig. 1.

Nous avons utilisé d'autre part les résultats classiques de Tison ([2]) et les résultats plus récents de Shinohara et Tsubaki ([3]) sur les rides d'écoulement des sables siliceux. Nous avons pris la vitesse moyenne d'écoulement comme mesure de la vitesse de l'eau près du fond, puis la moyenne arithmétique des diamètres extrêmes comme diamètre moyen du sable, en admettant les vitesses de chute libre suivantes :

d (mm)............	0,07	0,1	0,21	0,25	0,35	0,8
W (cm/s)...........	0,25	1,2	2,3	2,75	4,5	8,5

3. Nous avons reporté les résultats qui correspondent aux sables siliceux sur la figure 1 ci-dessus.

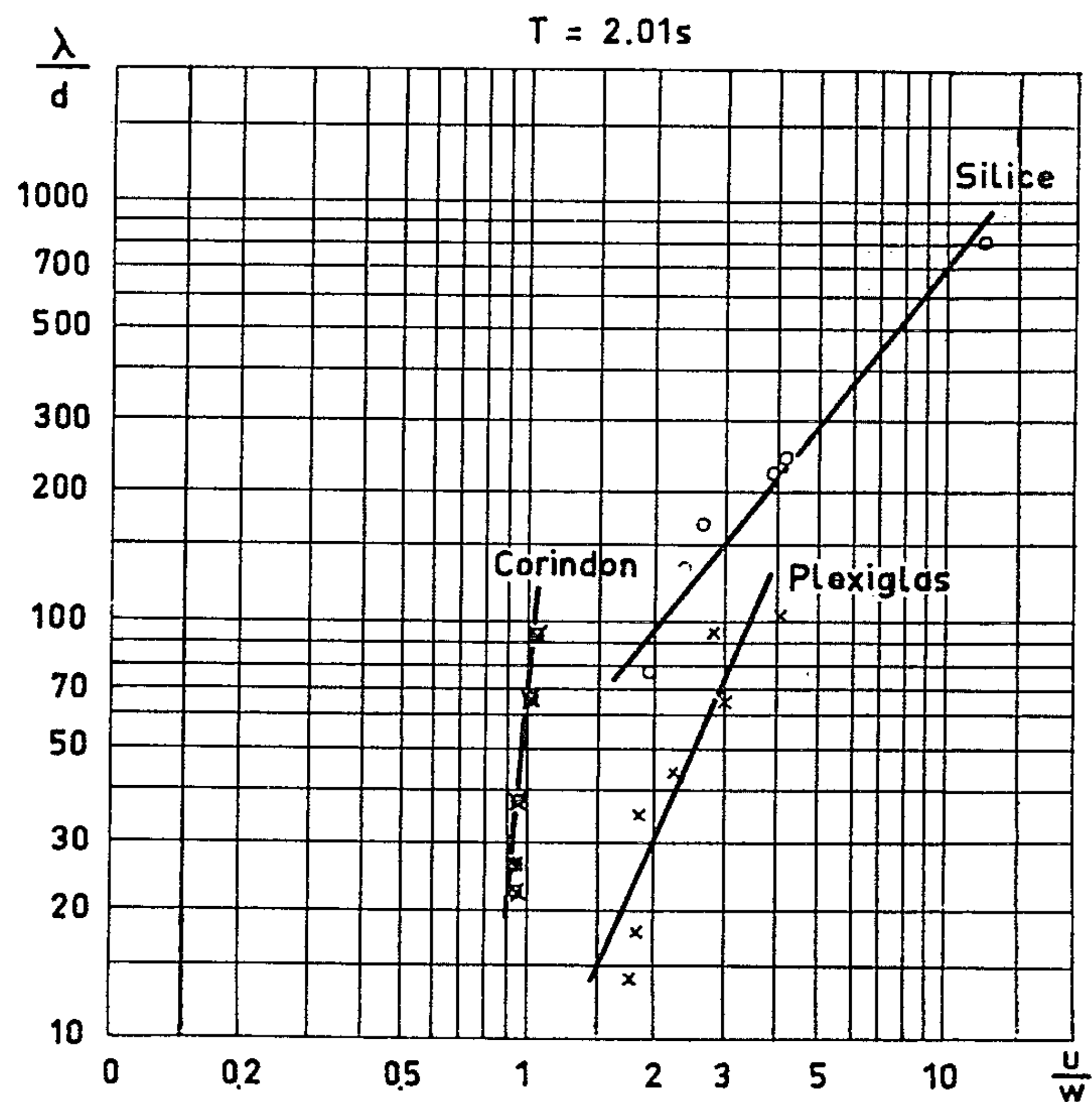


Fig. 2.

Les courbes obtenues pour T = 2,01 s et pour T = ∞ sont des courbes parallèles dans un système de coordonnées logarithmiques.

L'existence même de ces courbes traduit l'existence de relations définies et, d'une façon plus précise, de relations définies dans le sens annoncé.

Leur parallélisme confirme d'autre part l'identité — déjà signalée ([1]) — des rides d'écoulement et des rides d'oscillation, qui ne diffèrent que par la période.

4. Nous avons reporté les résultats qui correspondent à différentes natures de matériaux sur la figure 2 ci-jointe, pour T = 2,01 s.

Les différences de pente obtenues montrent que la longueur d'onde des rides dépend de la nature des matériaux du fond (densité, angle de frottement, etc.).

Mais le trop petit nombre de matériaux étudiés jusqu'ici nous incite à différer momentanément tout énoncé de règle plus précise à ce sujet.

5. C'est la vitesse étoilée qui commande l'apparition des rides (4), mais c'est la vitesse près du fond qui fixe leur longueur d'onde.

L'apparition des rides semble donc dépendre des phénomènes qui se produisent dans la couche limite, tandis que leur comportement ultérieur semble dépendre des phénomènes qui se produisent dans le reste du liquide après rupture de la couche initiale.

Il ne serait donc pas impossible que la longueur d'onde des rides dépende de phénomènes propres à la nature des installations d'essai (tels que les phénomènes de relaxation), et qu'il existe autant — ou presque autant — de lois numériques du type proposé qu'il existe d'installations différentes.

Mais le trop petit nombre d'études publiées jusqu'ici nous incite à différer momentanément toute remarque plus précise à ce sujet.

6. Notons enfin, pour terminer, que le type de loi proposé dans cette Note ne concerne que les rides (d'oscillation ou d'écoulement) à l'exclusion des dunes et des antidunes.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) *IVes Journées de l'Hydraulique*, Paris, juin 1956; *Annales des Ponts et Chaussées*, septembre-octobre 1957.

(2) *IIIe Congrès de l'Association internationale de Recherches hydrauliques*, Grenoble, 1949.

(3) *Reports of Research Institute for Applied Mechanics*, Kyushu University, n° 25, 1959.

(4) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5512.

VISCOÉLASTICITÉ EXPÉRIMENTALE. — *Rebondissement de billes d'acier sur un liquide élastique.* Note (*) de M. **René Gallea**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons étudié le rebondissement de billes d'acier sur un silicone chargé, du type diméthylpolysiloxamique.

Quelques expériences très simples montrent que ce produit est bien un liquide :

— Si nous plaçons, dans un récipient, une certaine quantité de silicone, sa surface libre devient horizontale.

— Une boule de silicone (densité : 1,1) placée dans une solution eau-glycérine, de densité légèrement supérieure, se déforme et s'étend en une mince pellicule à la surface de la solution.

La bille arrivait verticalement; l'épaisseur de silicone était de 50 mm.

La figure 1 représente les variations du rapport H'/H, où H est la hauteur de chute de la bille et H' la hauteur de rebondissement, en fonction du diamètre de la bille et de la hauteur de chute.

En négligeant le freinage dû à l'air, H'/H est le coefficient de restitution.

Avec les billes de 50 et 40 mm de diamètre, on observait après rebondissement, pour les hauteurs de chute assez grandes, une rupture du silicone sous la forme d'une fissure circulaire dont le diamètre était sensiblement celui de la bille (*fig.* 2); les deux bords de la fissure étaient séparés d'en-

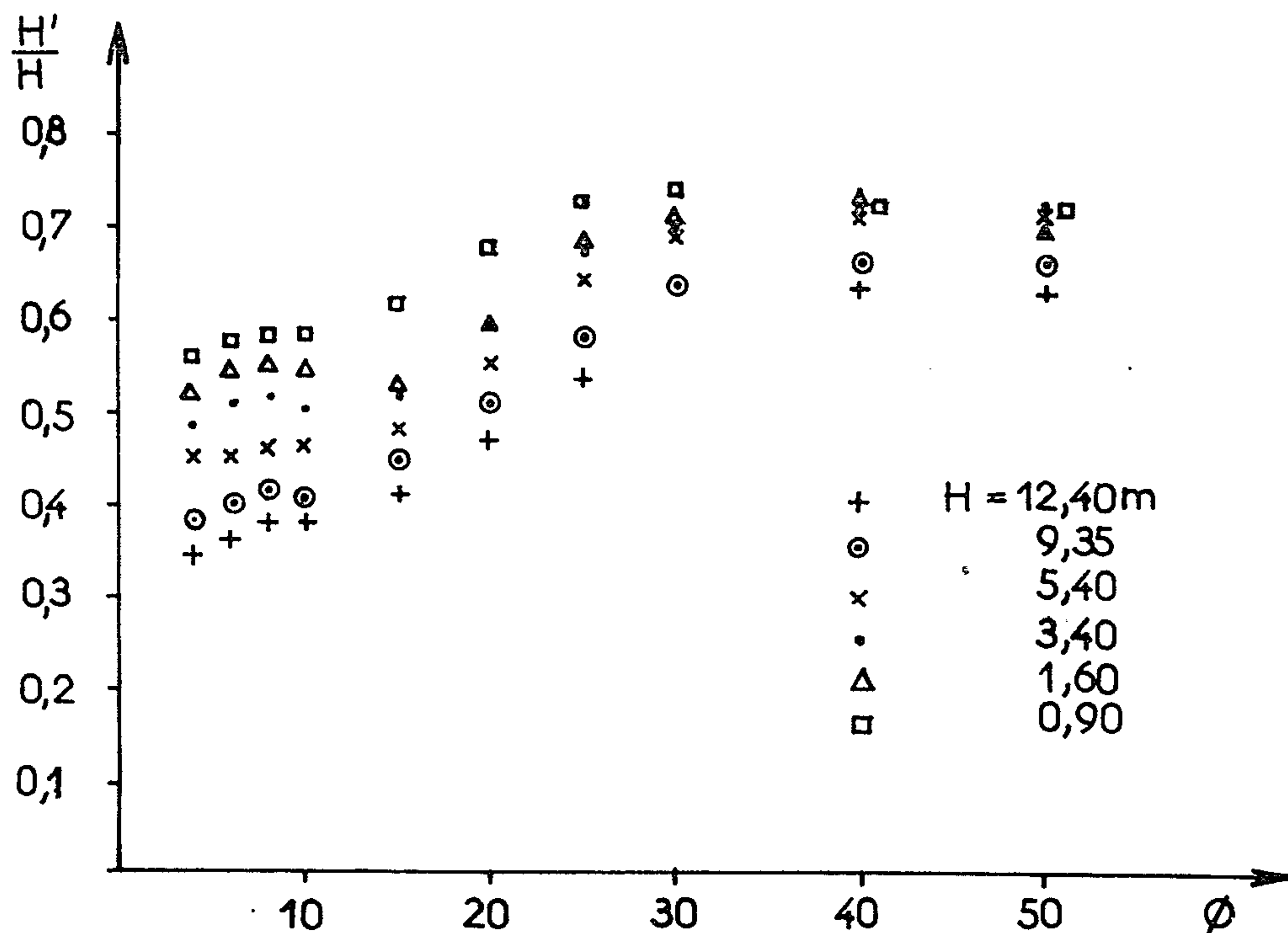


Fig. 1.

viron 0,5 mm. Ces ruptures n'apparaissent plus si l'épaisseur de silicone est plus importante.

Après rebondissement, il reste dans le silicone une empreinte qui, pour une hauteur de chute de 12 m, est à peine visible pour les petites billes et a une profondeur de l'ordre du millimètre pour les grosses billes.



Fig. 2.

A l'aide d'une caméra ultra-rapide, nous avons filmé, à la cadence de 5 000 images/s, le mouvement de la bille lorsqu'elle est en contact avec le silicone. Les figures 3 et 4 représentent l'enfoncement de la bille dans le silicone pour une vitesse d'arrivée V = 15,4 m/s et pour des billes de 30 et 50 mm de diamètre; les essais sont numérotés de 1 à 6.

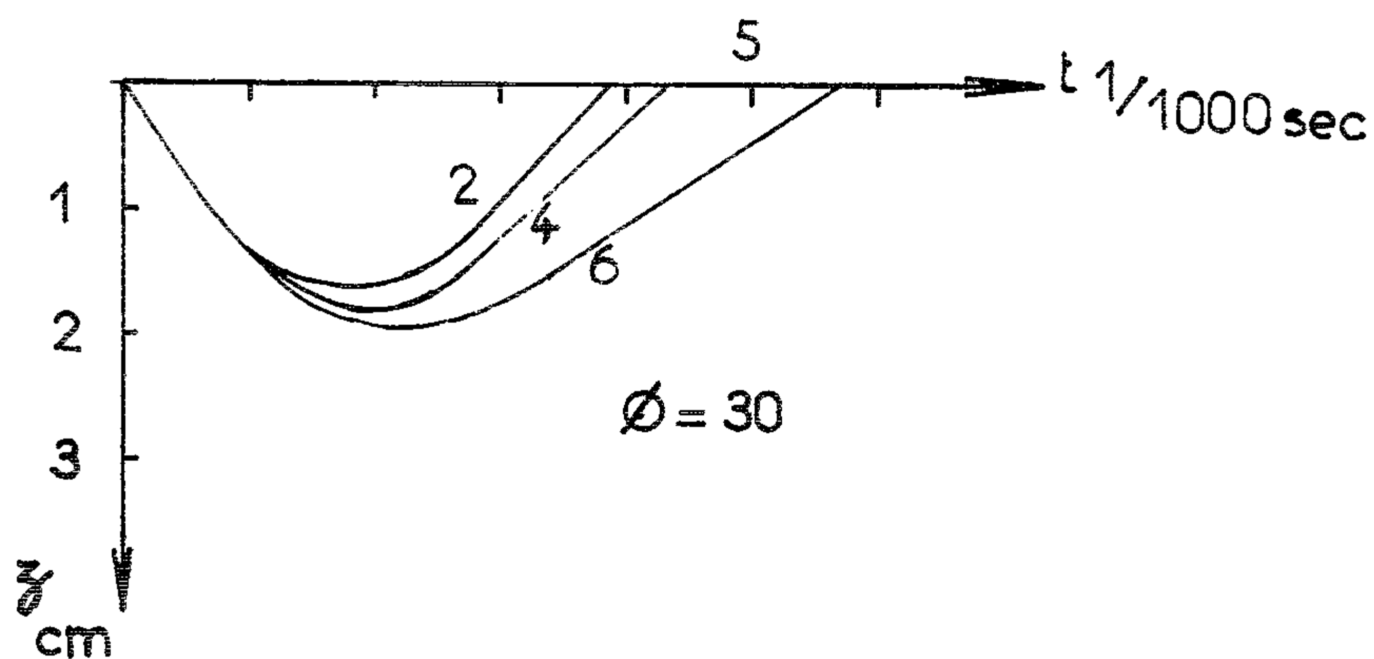


Fig. 3.

Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Essai n°	Ø (mm).	T (°C).	Épaisseur silicone.	V (m/s).	V' (m/s).	$\frac{V'^2}{V^2}$	z_0	$\frac{z_0}{Ø}$
1........	50	20	55	15,4	11,4	0,55	25	0,50
2........	30	20	55	15,4	12,0	0,62	16	0,53
3........	50	20	120	15,4	11,2	0,53	31	0,62
4........	30	20	120	15,4	10,2	0,45	18	0,60
5........	50	46	120	15,4	6,6	0,185	33,5	0,67
6........	30	46	120	15,4	6,6	0,185	20	0,67

V', vitesse de la bille après rebondissement;
z_0, enfoncement maximal pour $t = t_0$.

Lorsque la température du silicone est de 46°, la profondeur de l'empreinte après rebondissement atteint 4 à 5 mm.

On remarque que la rupture du silicone, visible pour l'essai 1, n'affecte pas la forme de la courbe enfoncement-temps.

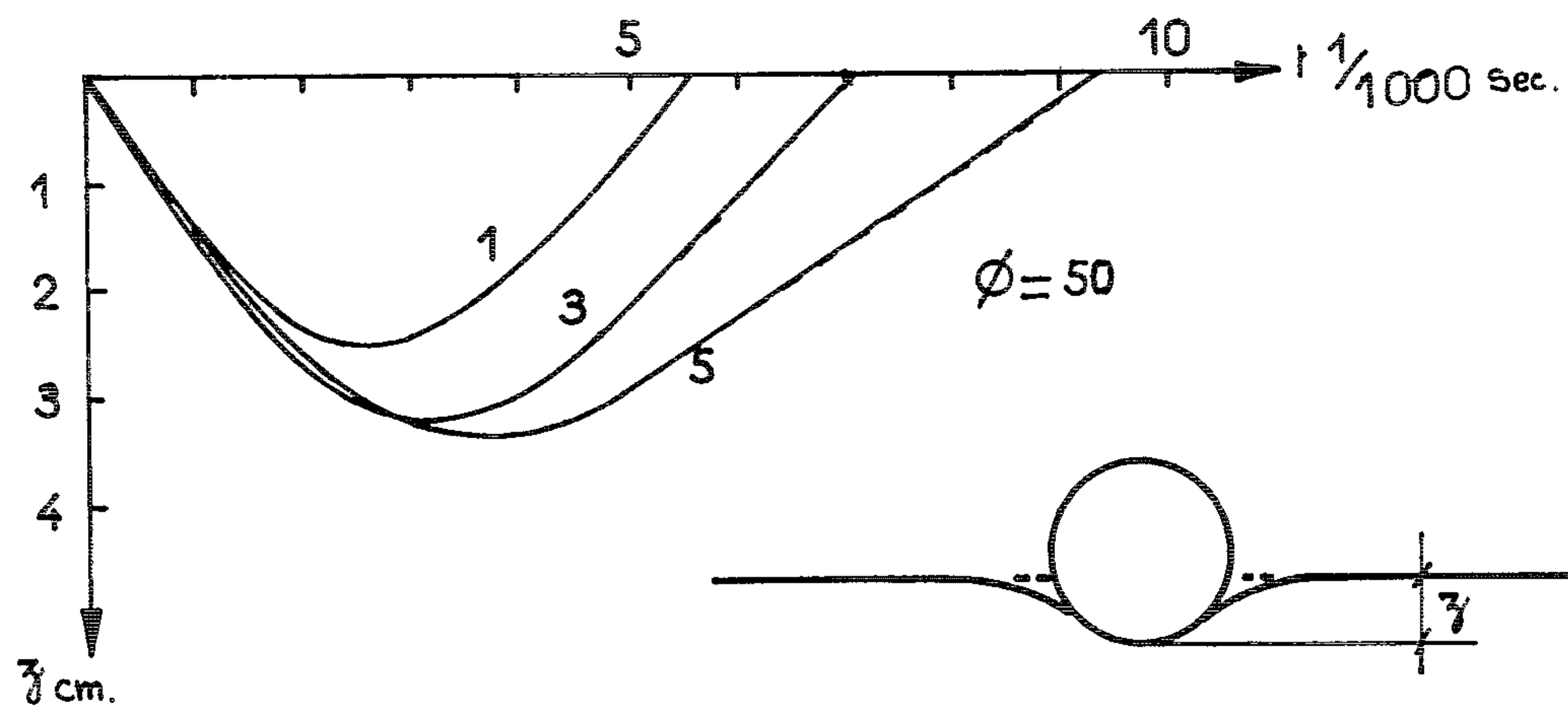


Fig. 4.

En assimilant la première partie de la courbe (t, t_0) à une sinusoïde : $z = z_0 \sin \pi (t/2t_0)$, on peut calculer l'accélération maximale Γ à laquelle est soumise la bille pour $t = t_0$; on trouve

	Essai n°					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Γ (en g)	850	1100	700	1100	570	930

$g = 9{,}81$ m/s.

On retrouve sensiblement ces accélérations en approchant la courbe par un polynome.

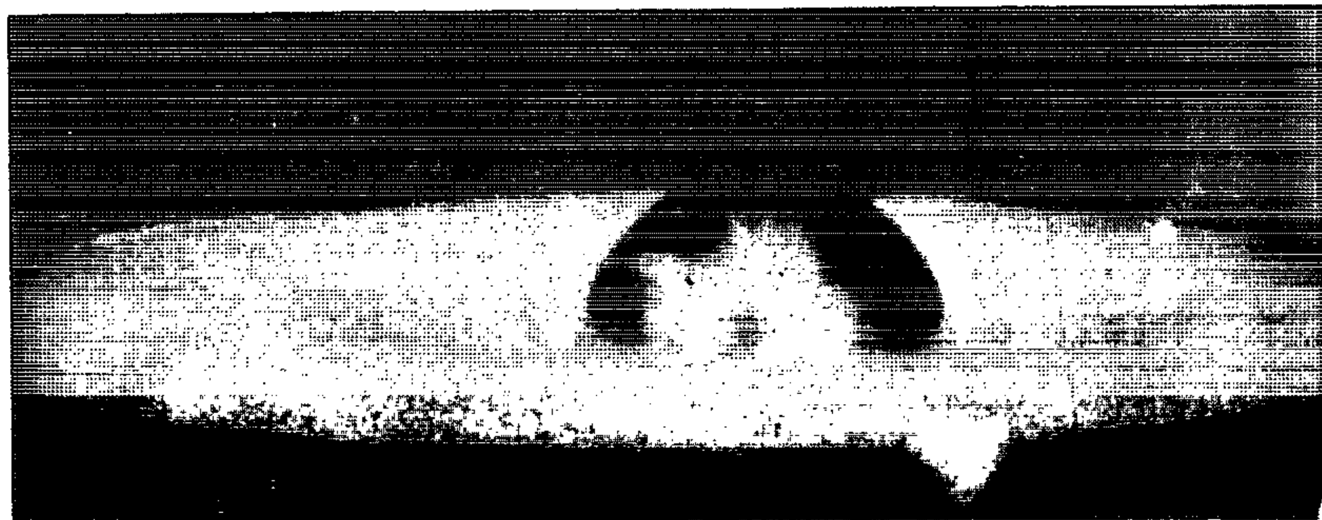


Fig. 5. — Essai n° 5. Enfoncement maximal de la bille.

N. B. — On notera que ce corps, qui est un liquide, s'est comporté instantanément comme un solide élastique exerçant un effort de 400 kg sur une bille ne pesant que 500 g.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Détermination de la constante* A *de la rotation galactique à partir de* 61 *étoiles* B *et supergéantes* A. Note (*) de M. **Jacques Boulon**, transmise par M. Charles Fehrenbach.

Dans le cadre d'une étude portant sur plusieurs champs galactiques observés au prisme-objectif Fehrenbach, nous nous sommes proposé de déterminer la valeur de A à laquelle conduisent les vitesses radiales de 61 étoiles B ou supergéantes A, situées dans trois champs de longitude favorable :

	l^{II}.	b^{II}.
1er champ....................	117°,5	−0°,1
2e »	130 8	−0 1
3e »	132 9	−2 9

Les distances de ces étoiles sont comprises entre 0,5 et 3 kpc. Leur liste sera publiée ultérieurement au *Journal des Observateurs*. Dix-huit d'entre elles appartiennent à l'association *I Per*; leurs distances déterminées individuellement sont assez dispersées, non seulement en raison des imprécisions de classification, mais aussi à cause de l'écart entre la magnitude absolue réelle d'une étoile de type donné et la magnitude moyenne adoptée. Aussi avons-nous introduit ces étoiles de deux manières différentes dans l'ensemble traité :

1° les distances utilisées sont celles que nous avons déterminées;

2° on considère ces étoiles comme étant toutes situées à la distance de 2 320 pc, correspondant au module de distance 11,83, moyenne des modules calculés.

D'autre part, deux cas principaux ont été considérés. Dans le premier, le mouvement du Soleil adopté est celui que nous avons obtenu à partir des étoiles de nos champs plus proches que 500 pc [1] (en utilisant la vitesse préférentielle dans chaque champ) :

$$l_0^{II} = 53°,6, \qquad v_0 \cos b^{II} = 19,6 \text{ km/s}.$$

Dans le second cas, nous utilisons le mouvement déterminé par Vyssotsky et Janssen (*basic solar motion*) [2]

$$l_0^{II} = 45°,0, \qquad v_0 \cos b^{II} = 14,2 \text{ km/s}.$$

La projection de la vitesse du Soleil sur la direction de l'étoile sera désignée par X_0. La dimension des champs étant seulement de 3° sur 4°, on confondra la direction d'une étoile avec celle de l'étoile centrale du champ. D'autre part, la latitude est négligeable. Chaque étoile, située à la distance r du Soleil, fournit l'équation

$$v_r = -X_0 + K + Ar \sin 2l + \lambda r^2. \qquad (1)$$

Le coefficient λ du petit terme correctif λr^2 a pour expression

$$(2)\qquad \lambda = \frac{1}{2}\sin l\left[\omega'_0 \sin^2 l + \omega''_0 R_0 \cos^2 l\right],$$

où R_0 est la distance du Soleil au centre galactique, ω'_0 et ω''_0 sont les valeurs prises pour $R = R_0$ par les dérivées première et seconde de la vitesse angulaire de rotation ω (R). Nous avons utilisé pour ω le premier modèle employé par M. Schmidt [3] pour interpréter les résultats des observations radioastronomiques :

$$\omega = (P + QR^{-1})^{\frac{1}{2}}.$$

Compte tenu du fait que, quelle que soit l'expression de ω, on a par définition de A :

$$\omega'_0 = -2AR_0^{-1},$$

on en déduit

$$(3)\qquad \omega''_0 = -2\omega'_0 R_0^{-1} - \omega'^2_0 \omega_0^{-1} = 4AR_0^{-2}(1 - A\omega_0^{-1}),$$

d'où

$$(4)\qquad \lambda = AR_0^{-1} \sin l[-\sin^2 l + 2(1 - A\omega_0^{-1})\cos^2 l].$$

La radioastronomie fournit d'autre part la valeur du produit AR_0. M. Schmidt recommande d'utiliser comme étant la plus significative la vitesse radiale maximale (52 km/s) de l'hydrogène neutre à $l^{II} = 53^o$, due à des nuages particulièrement denses. Avec l'expression (3) pour ω''_0, il en résulte la relation

$$(5)\qquad 52 = 2AR_0 \sin 53^o(1 - \sin 53^o)[1 + (1 - A\omega_0^{-1})(1 - \sin 53^o)].$$

Pour l'étude générale de nos champs, nous avions déjà calculé les vitesses résiduelles en corrigeant les vitesses observées de la quantité

$$(6)\qquad C_1 = X_0 - A_1 r \sin 2l - \lambda_1 r^2,$$

en adoptant

$$A_1 = 17{,}5\ \text{km/s/kpc}\ ([4]),\qquad \omega_0 = 25\ \text{km/s/kpc}\ ([5]),$$
$$R_{0,1} = 8{,}8\ \text{kpc}\qquad [\text{lié à } A_1 \text{ par } (5)].$$

On a alors

$$(7)\qquad v_r + C_1 = K + (A - A_1) r \sin 2l + (\lambda - \lambda_1) r^2.$$

Or $A - A_1 = \Delta A$ étant petit par rapport à A_1, on déduit de (4) en désignant le crochet par p :

$$(8)\qquad \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda_1} = \frac{\Delta A}{A_1} - \frac{\Delta R_0}{R_{0,1}} + \frac{\Delta p}{p_1},$$

avec

$$\Delta p = -2\omega_0^{-1}\Delta A \cos^2 l \qquad (\text{en supposant } \omega_0 \text{ constant}).$$

D'autre part, d'après (5), en désignant le crochet par q :

$$\frac{\Delta R_0}{R_{0,1}} = -\frac{\Delta A}{A_1} - \frac{\Delta q}{q_1},\qquad \text{avec}\quad \Delta q = -\omega_0^{-1}\Delta A(1 - \sin 53^o).$$

En reportant dans (8), on obtient

$$\lambda - \lambda_1 = \Delta\lambda = \lambda_1 [2 A^{-1} - (q_1 \omega_0)^{-1} (1 - \sin 53^o) - 2 (p_1 \omega_0)^{-1} \cos^2 l] \Delta A = \mu_1 \Delta A.$$

On calcule μ_1 pour chacun des trois champs. Chaque étoile fournit alors l'équation

(9) $$v_r + C_1 = K + r(\mu_1 r + \sin 2l) \Delta A$$

linéaire par rapport aux inconnues K et ΔA. Après résolution des 61 équations (9) par les moindres carrés, nous avons obtenu :

I.	II.
Avec $\vec{V}_\odot$ déterminée au P. P. O.	Avec « *basic solar motion* ».
(*a*) Étoiles de *I Per* groupées.	
$A = +17,0 \pm 1,7$ km/s/kpc	$A = +16,9 \pm 1,7$ km/s/kpc
$K = +\ 1,2 \pm 3,4$ km/s	$K = -\ 2,8 \pm 3,4$ km/s
(*b*) Étoiles de *I Per* non groupées.	
$A = +15,7 \pm 1,5$ km/s/kpc	$A = +15,6 \pm 1,5$ km/s/kpc
$K = -\ 0,6 \pm 3,3$ k/ms	$K = -\ 4,6 \pm 3,2$ km/s

Dans chacun des cas *a* et *b*, la différence des valeurs de K (4,0 km/s) représente presque exactement la moyenne pour les trois champs des différences entre les valeurs prises par X_0 suivant qu'on utilise l'un ou l'autre des mouvements du Soleil. D'autre part, le fait que K est plus petit en valeur absolue avec notre mouvement du Soleil nous paraît être un élément en faveur de celui-ci. Il semble que le mouvement standard dont il est voisin :

$$l_0^{II} = 56^o, \qquad v_0 \cos b^{II} = 18,5 \text{ km/s}$$

soit plus proche du mouvement rapporté à la vitesse circulaire que le « *basic solar motion* ». Nous adopterons donc une des solutions obtenues avec notre mouvement du Soleil. Il nous paraît plus correct de grouper les 18 étoiles de *I Per*, c'est pourquoi nous retiendrons les résultats suivants :

$$A = +17,0 \text{ km/s/kpc}, \qquad K = +1,2 \text{ km/s}.$$

Nous avons jugé légitime l'utilisation du terme K car il peut compenser en partie l'effet d'une erreur sur le module de notre vitesse du Soleil qui nous paraît un peu trop grand. Ici, K est petit et sa valeur absolue ne dépasse pas les limites vraisemblables des erreurs possibles sur les v_r et sur X_0. A la valeur de A adoptée, correspond, d'après (5), $R_0 = 8,9$ kpc.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) J. Boulon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5280.
(2) A. N. Vyssotsky et E. M. Janssen, *A. J.*, 56, 1951, p. 58.
(3) M. Schmidt, *B. A. N.*, 13, 1956, p. 15.
(4) M. W. Feast et A. D. Thackeray, *M.N.R.A.S.*, 118, 1958, p. 125.
(5) *Trans. I. A. U.*, 10, 1958, p. 512.

(*Observatoire de Marseille* et *Observatoire de Haute Provence*.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur la stabilité absolue d'un système d'équations aux différences finies.* Note (*) de MM. **George Szegö** et **Rudolph Kalman**, transmise par M. Salomon Lefschetz.

On établit une condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'une fonction de Liapounoff quadratique pour le problème de Lur'e dans la régulation « à échantillonnage ».

1. Soit φ une fonction continue réelle d'une variable réelle σ telle que

$$\varphi(0) = 0, \qquad 0 \leqq \sigma\varphi(\sigma) < \sigma^2 k \qquad (k < \infty). \tag{1}$$

Soit Σ un système de régulation « à échantillonnage », de dimension finie, stationnaire et linéaire sauf pour un seul élément non linéaire φ. On démontre aisément ([1]) que Σ est représenté dans le cas le plus général par l'équation aux différences finies

$$x_{t+1} = \mathrm{A}x_t - b\varphi(\sigma_t) \qquad (\sigma_t = 2c'x_t;\ t = 0, 1, \ldots), \tag{2}$$

où b, c sont des vecteurs réels d'ordre n et A est une matrice réelle d'ordre $n \times n$. L'apostrophe signifie la transposition matricielle.

2. Sans restreindre guère la généralité en ce qui concerne la stabilité du système Σ, nous voulons supposer que la partie linéaire de Σ est c. c. (*complètement contrôlable* ([1]) : les vecteurs b, $\mathrm{A}b$, ..., $\mathrm{A}^{n-1}b$ sont linéairement indépendants) et aussi que la partie linéaire de Σ est c. o. (*complètement observable* ([1]) : les vecteurs c, $\mathrm{A}'c$, ..., $(\mathrm{A}')^{n-1}c$ sont linéairement indépendants). D'après l'hypothèse première, nous avons ([2]) :

$$\mathrm{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & \ldots & 0 \\ \cdot & \cdot & \ldots & \cdot \\ 0 & 0 & \ldots & 1 \\ -\alpha_n & -\alpha_{n-1} & \ldots & -\alpha_1 \end{bmatrix}, \qquad b = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \tag{3}$$

3. On veut résoudre le problème de Lur'e [([2]) à ([4])] pour le système (2).

Théorème. — *La partie linéaire de Σ étant c. c. et c. o., admettons de plus que les valeurs propres λ_i de* A *satisfont à la condition*

$$|\lambda_i| < 1 \qquad (i = 1, \ldots, n) \tag{4}$$

Alors l'inégalité [analogue à celle de V. M. Popov ([5])]

$$k^{-1} + \mathrm{Re}\{c'(e^{i\omega}\mathrm{I} - \mathrm{A})^{-1}b\} \geqq 0 \qquad (\omega = \textit{nombre réel quelconque}) \tag{5}$$

est suffisante pour qu'il existe une fonction de Liapounoff V *jouissant des propriétés :*

(*a*) $\mathrm{V}(x) = x'\mathrm{H}x$ (H = *symétrique, positivement définie);*

(*b*) $\Delta\mathrm{V}(x) = -[\gamma\varphi(\sigma) + q'x]^2 - \varphi(\sigma)[\sigma - k^{-1}\varphi(\sigma)]$;

(*c*) $\Delta\mathrm{V}(x_t) = 0$ *relativement au système* (2).

On sait que les propriétés (a)-(c) suffisent pour établir la stabilité absolue de (2), c'est-à-dire, pour tout $x(0) = x_0$ et toute fonction φ vérifiant les conditions (1), on aura $\| x_t \| < \alpha \| x_0 \|$ et $\| x_t \| \to 0$ avec $t \to \infty$. Notre théorème entraîne les résultats de Tsypkine ([6]).

4. Pour construire les quantités γ, q et H ci-dessus, nous utiliserons la proposition suivante :

Proposition. — *Admettons les conditions* (3) *et* (4). *Pour qu'il existe un nombre réel* $\gamma \neq 0$, *un vecteur réel* q, *et une matrice réelle, symétrique, positivement définie* H *vérifiant les relations*

(I) $$H - A'HA = qq';$$

(II) $$A'Hb - c = \gamma q;$$

(III) $$k^{-1} - b'Hb = \gamma^2,$$

il faut et il suffit que (5) *soit satisfaite pour tout nombre réel* ω.

La condition (5) *est nécessaire.* — Soit z une variable complexe. La relation (I) entraîne

$$(z^{-1}I - A')H(zI - A) + (z^{-1}I - A')HA + A'H(zI - A) = qq'.$$

En multipliant par $b'(z^{-1}I - A')^{-1}$ à gauche et par $(zI - A)^{-1}b$ à droite et en posant $z = e^{i\omega}$, nous aurons

(6) $$b'Hb + 2\,\mathrm{Re}\{b'HA(e^{i\omega}I - A)^{-1}b\} - |\gamma - q'(e^{i\omega}I - A)^{-1}b|^2 \geqq 0.$$

En nous servant des relations (II) et (III), nous aurons

(7) $$k^{-1} + 2\,\mathrm{Re}\{c'(e^{i\omega}I - A)^{-1}b\} = |\gamma - q'(e^{i\omega}I - A)^{-1}b|^2 \geqq 0.$$

La condition (5) *est suffisante.* — Soit $\psi(z)$ le polynome $\mathrm{dét}(zI - A)$. En vertu de l'hypothèse (5), il existe un polynome $\theta(z)$ de degré n à coefficients réels tel que

$$k^{-1} + 2\,\mathrm{Re}\{c'(e^{i\omega}I - A)^{-1}b\} = \left|\frac{\theta(e^{i\omega})}{\psi(e^{i\omega})}\right|^2.$$

Posons

$$\gamma - q'(zI - A)^{-1}b = \frac{\theta(z)}{\psi(z)}.$$

Alors, tenant compte de (2), cette relation définit uniquement $\gamma \neq 0$ et q, puis γ et q vérifient (7). D'après l'hypothèse (4), l'équation (I) admet une seule solution H symétrique et positivement définie quel que soit q déterminée ci-dessus. En remplaçant $|q'(e^{i\omega}I - A)^{-1}b|$ dans (6) par sa valeur donnée par (7), nous aurons

(8) $$k^{-1} - b'Hb - \gamma^2 = 2\,\mathrm{Re}\{(A'Hb - c - \gamma q)'(e^{i\omega}I - A)^{-1}b\}.$$

La partie entre crochets est une fonction rationnelle R de z, telle que $\lim_{|z| \to \infty} zR = r$, r un nombre fini. Donc la relation (8) peut subsister seulement si (III) est vérifiée. Nous avons alors

(9) $$\mathrm{Re}\{(A'Hb - c - \gamma q)'(e^{i\omega}I - A)^{-1}b) = \mathrm{Re}\left\{\frac{\nu(e^{i\omega})}{\psi(e^{i\omega})}\right\} \equiv 0.$$

Mais le polynome $\nu(e^{i\omega}) \not\equiv 0$ seulement si les polynomes $\psi(e^{i\omega})$ et $\psi(e^{-i\omega})$ ont des diviseurs communs propres, ce qui est impossible en vertu de (4). Alors $\nu = 0$ et la proposition est complètement démontrée.

5. *Démonstration du théorème.* — Admettons la condition (5). Alors (*a*)-(*b*) seront satisfaites. De plus, $\Delta V(x_t) \equiv 0$ seulement si $\varphi(\sigma_t) \equiv 0$ et $\sigma_t = 2c'x_t \equiv 0$, ce qui contredit l'hypothèse que la partie linéaire est complètement observable.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) R. E. KALMAN, *Siam J. Control.*, 1963, n° 2.
(2) R. E. KALMAN, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S. A.), 49, 1963, p. 201-205.
(3) V. A. YAKOUBOVITCH, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 143, 1962, p. 1304-1307.
(4) S. LEFSCHETZ, *Contrib. Diff. Equations*, 1, 1963, p. 1-28.
(5) V. M. POPOV, *Avt. i Telemekh.*, 22, 1961, p. 119-135.
(6) YA Z. TSYPKINE, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 145, 1962, p. 52-55.

(*Research Institute for Advanced Studies, R. I. A. S.,*
Baltimore 12, *Maryland, U. S. A.*)

RELATIVITÉ. — *Sur un schéma fluide-champ électromagnétique.* Note (*) de M. **Pham Mau Quan**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Existence d'un schéma fluide-champ électromagnétique tel que $\overset{*}{H}_{\alpha\beta}u^\beta = 0$ et que les équations de Maxwell se réduisent à des équations ne faisant intervenir que le vecteur $e_\alpha = H_{\alpha\beta}u^\beta$. Problème global posé dans cette hypothèse.

1. Dans un fluide chargé les tenseurs champ électrique-induction magnétique $H_{\alpha\beta}$ et induction électrique-champ magnétique $G_{\alpha\beta}$ sont liés par l'intermédiaire du vecteur vitesse unitaire u^α. On pose

$$(1.1) \qquad e_\alpha = H_{\alpha\beta}u^\beta, \qquad d_\alpha = G_{\alpha\beta}u^\beta, \qquad b_\alpha = \overset{*}{H}_{\alpha\beta}u^\beta, \qquad h_\alpha = \overset{*}{G}_{\alpha\beta}u^\beta,$$

où

$$\overset{*}{H}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\eta_{\alpha\beta\lambda\mu}H^{\lambda\mu}, \qquad \overset{*}{G}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\eta_{\alpha\beta\lambda\mu}G^{\lambda\mu} \qquad (e_\alpha u^\alpha = d_\alpha u^\alpha = b_\alpha u^\alpha = h_\alpha u^\alpha = 0).$$

Le tenseur d'énergie de Maxwell

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{4}g_{\alpha\beta}(G_{\rho\sigma}H^{\rho\sigma}) - G_{\rho\alpha}H^\rho{}_\beta$$

s'exprime

$$(1.2) \quad \tau_{\alpha\beta} = -\left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2}g_{\alpha\beta}\right)(e_\rho d^\rho + h_\rho b^\rho) - (e_\alpha d_\beta + h_\alpha b_\beta) - (v_\alpha u_\beta + w_\beta u_\alpha),$$

où

$$v_\alpha = \eta_{\alpha\lambda\mu\nu}e^\lambda h^\mu u^\nu, \qquad w_\beta = \eta_{\beta\lambda\mu\nu}d^\lambda b^\mu u^\nu.$$

Il n'est pas, en général, symétrique. Dans le cas isotrope,

$$(1.3) \qquad d_\alpha = \varepsilon e_\alpha, \qquad b_\alpha = \mu h_\alpha,$$

il est symétrique si

$$\overset{*}{H}_{\alpha\beta}u^\beta = 0 \quad (h_\alpha = b_\alpha = 0) \qquad \text{ou} \qquad H_{\alpha\beta}u^\beta = 0 \quad (e_\alpha = d_\alpha = 0).$$

Dans ces deux cas, les formes H et G sont de rang 2, s'expriment à l'aide de e_α, u_α ou h_α, u_α. Il faut des conditions de compatibilité aux huit équations de Maxwell

$$\nabla_\alpha \overset{*}{H}^{\alpha\beta} = 0 \qquad \text{et} \qquad \nabla_\alpha G^{\alpha\beta} = J^\beta.$$

On peut supposer l'évolution du champ e_α (resp. h_α) déterminé par le premier groupe $\nabla_\alpha \overset{*}{H}^{\alpha\beta} = 0$ (existence d'un potentiel vecteur) et définir le courant électrique J^β par le second groupe (on posera $J^\beta = \delta u^\beta + \Gamma^\beta$). Comme c'est le vecteur e_α (resp. h_α) qui définit finalement les tenseurs $H_{\alpha\beta}$ et $G_{\alpha\beta}$, on va considérer le cas où les équations de Maxwell se réduisent à quatre équations indépendantes de u^α.

2. Dans le cas $\overset{*}{H}_{\alpha\beta}u^\beta = 0$ ($h_\alpha = b_\alpha = 0$, $H_{\alpha\beta} = e_\alpha u_\beta - e_\beta u_\alpha$, $G_{\alpha\beta} = \varepsilon H_{\alpha\beta}$), le premier groupe des équations de Maxwell $\nabla_\alpha \overset{*}{H}^{\alpha\beta}$ s'écrit

$$(2.1) \qquad \oint (\nabla_\alpha e_\beta - \nabla_\beta e_\alpha)u_\gamma - \oint e_\alpha(\nabla_\beta u_\gamma - \nabla_\gamma u_\beta) = 0.$$

On peut satisfaire à ces équations en prenant

$$(2.2\,a)\qquad \nabla_\beta u_\gamma - \nabla_\gamma u_\beta = 0,$$
$$(2.2\,b)\qquad \nabla_\alpha e_\beta - \nabla_\beta e_\alpha = 0.$$

Le second groupe des équations de Maxwell s'écrit

$$(2.3)\qquad (\nabla_\alpha d^\alpha)\, u^\beta + [d^\alpha \nabla_\alpha u^\beta - u^\alpha \nabla_\alpha d^\beta - (\nabla_\alpha u^\alpha)\, d^\beta] = \delta u^\beta + \Gamma^\beta \qquad (\Gamma^\beta u_\beta = 0).$$

En vertu de (2.2 a), le crochet est un vecteur orthogonal à u_β. Ces équations entraînent donc

$$(2.4)\qquad \nabla_\alpha d^\alpha = \delta,$$
$$(2.5)\qquad d^\alpha \nabla_\alpha u^\beta - u^\alpha \nabla_\alpha d^\beta - (\nabla_\alpha u^\alpha)\, d^\beta = \Gamma^\beta;$$

(2.4) définit la densité de charge δ et (2.5) le courant de conduction Γ^β.

Les équations (2.2 a) expriment que u_α est un gradient. Comme u^α est unitaire, elles impliquent $u^\alpha \nabla_\alpha u_\beta = 0$. Les trajectoires de u^α sont des géodésiques de l'espace-temps orthogonales à une famille d'hypersurfaces orientées dans l'espace. Les équations (2.2 b) expriment que e_α est le gradient d'une fonction Φ telle que $u^\alpha \partial_\alpha \Phi = 0$, car $u^\alpha e_\alpha = 0$.

Dans le cas $H_{\alpha\beta}\, u^\beta = 0$ [$e_\alpha = d_\alpha = 0$, $\overset{*}{H}_{\alpha\beta} = b_\beta u_\alpha - b_\beta u_\alpha$, $G_{\alpha\beta} = (1/\mu) H_{\alpha\beta}$], le problème se présente d'une manière légèrement différente. Dans l'hypothèse $\nabla_\beta u_\gamma - \nabla_\gamma u_\beta = 0$, les équations de Maxwell du 1er groupe deviennent

$$(2.6\,a)\qquad \nabla_\alpha b^\alpha = 0,$$
$$(2.6\,b)\qquad b^\alpha \nabla_\alpha u^\beta - u^\alpha \nabla_\alpha b^\beta - (\nabla_\alpha u^\alpha)\, b^\beta = 0$$

et les équations de Maxwell du 2e groupe donnent

$$(2.7)\qquad \frac{1}{2} \eta^{\alpha\beta\gamma\delta} (\nabla_\alpha h_\beta - \nabla_\beta h_\alpha)\, u_\gamma = \Gamma^\delta \qquad (\delta = 0,\ \Gamma^\delta u_\delta = 0).$$

3. Dans l'un et l'autre cas, les équations du champ sont constituées par les équations de Maxwell du 1er groupe et les équations d'Einstein. Celles-ci s'écrivent, pour un fluide parfait,

$$(3.1)\qquad S_{\alpha\beta} = \chi T_{\alpha\beta} = \chi[(\rho + p)\, u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta} + \tau_{\alpha\beta}];$$

l'existence et l'unicité de la solution peuvent être montrées par l'étude du problème de Cauchy.

Supposons l'espace-temps V_4 *stationnaire*, c'est-à-dire admettant un groupe connexe à un paramètre d'isométries globales à trajectoires orientées dans le temps. Soit V_3 l'espace-quotient de V_4 par la relation d'équivalence définie par ce groupe, et soit (x^0, x^i) un système de coordonnées adapté [1].

Nous supposons de plus (*hypothèses* $\mathcal{H}$) que les sections d'espace W_3 ($x^0 = \mathrm{Cte}$) soient complètes et à *comportement asymptotique euclidien* dans le domaine à l'infini, et que les distributions énergétiques dans V_4, schématisées par (3.1), occupent des domaines D_n à distances finies dans W_3, et que le groupe d'isométries laisse invariantes les u^α, e^α, ρ, p (mouvements permanents).

On a la formule établie par A. Lichnerowicz ([1])

$$\int_{w_3} \frac{1}{2}\xi^2 K^2 \, d\tau = \sum_n \int_{D_n} \xi k_l R_0^l \, d\tau, \tag{3.2}$$

où

$$\xi^2 = g_{00}, \qquad k_i = \frac{g_{0i}}{g_{00}}, \qquad K_{ij} = \partial_i k_j - \partial_j k_i, \qquad K^2 = \frac{1}{2} K_{ij} K^{ij}$$

et, en vertu de (3.1),

$$R_0^i = \chi \left[(\rho + p) u_0 u^i - p g_0^i + \varepsilon \left(u_0 u^i - \frac{1}{2} g_0^i \right) e_\rho e^\rho - \varepsilon e_0 e^i \right].$$

On en déduit que si les lignes de courant (trajectoires de u^α) coïncident avec les lignes de temps (trajectoires d'isométries), $R_0^i = 0$. L'égalité (3.2) entraîne $K^2 = 0$, i. e. $K_{ij} = 0$, soit dans V_4 :

$$\nabla_\alpha u_\beta - \nabla_\beta u_\alpha = 0.$$

Les lignes de courant sont donc des géodésiques de V_4 orthogonales à une famille d'hypersurfaces de V_4 entre lesquelles elles établissent une correspondance isométrique, c'est-à-dire que le mouvement est statique au sens de la relativité générale. On vérifie de plus que la condition (2.5) est satisfaite identiquement avec second membre nul.

On peut conclure :

THÉORÈME. — *Si l'espace-temps est stationnaire et si les hypothèses* $\mathcal{H}$ *sont satisfaites, il existe un schéma fluide parfait-champ électromagnétique tel que* $\overset{*}{H}_{\alpha\beta} u^\beta = 0$ *dont le mouvement est statique.*

Un résultat analogue existe dans le cas $H_{\alpha\beta} u^\beta = 0$.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

([1]) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955 (chap. VII et VIII).

(*Faculté des Sciences de Lille.*)

OPTIQUE. — *Application, à des milieux absorbants, des méthodes de réflexion totale pour la détermination des indices de réfraction.* Note (*) de Mlle **Janine Dayet** et Mme **Josette Vincent-Geisse**, présentée par M. Jean Lecomte.

Partant des formules rigoureuses, donnant l'intensité des radiations réfléchies au voisinage de la réflexion totale, quand le milieu de bas indice est absorbant, on examine les conditions dans lesquelles il faut se placer, pour effectuer des mesures exactes d'indices de réfraction.

Les méthodes classiques de mesures d'indices de réfraction supposent toutes la substance étudiée parfaitement transparente. Or l'intérêt des déterminations d'indices s'est étendu progressivement, ces dernières années, principalement dans l'infrarouge, à l'étude de matériaux un peu ou même très absorbants [1]. Dans quelle mesure des méthodes, valables dans le premier cas, sont-elles transposables dans le second? Ce problème se pose, en particulier, dans la méthode bien connue du réfractomètre, dans lequel on observe, soit la réflexion totale, soit la réfraction limite, dans le passage d'un milieu à un autre moins réfringent. S'il s'agit d'une substance transparente, il existe théoriquement, pour l'angle d'incidence limite θ_l, une discontinuité aussi bien dans la lumière réfléchie que dans la lumière transmise. Si le corps est absorbant, on n'observe jamais de discontinuité, mais une variation plus ou moins rapide de l'intensité du rayonnement. Nous examinerons ici le cas des radiations réfléchies, correspondant à des radiations incidentes, polarisées perpendiculairement au plan d'incidence.

Calcul de l'intensité réfléchie. — Nous désignons par n_1 l'indice de réfraction du milieu 1 non absorbant, par $n_2 - i\varkappa_2$ l'indice complexe du milieu 2 absorbant ($\varkappa_2$ étant l'indice d'absorption), et nous posons $n_2/n_1 = n$, $\varkappa_2/n_1 = \varkappa$ (*fig.* 1). Pour un angle d'incidence θ donné, l'intensité de la

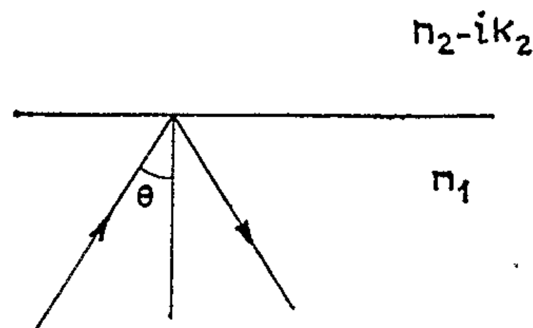


Fig. 1.

lumière réfléchie ne dépend que de n et $\varkappa$. S'il n'y avait pas absorption, l'angle limite serait θ_l, tel que $\sin\theta_l = n$. Pour une radiation incidente polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, l'intensité réfléchie est donnée par la formule

$$R = 1 - \frac{4ap}{(p+a)^2 + b^2},$$

avec

$$p = \cos\theta,$$
$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta)^{\frac{1}{2}},$$
$$b = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha - \beta)^{\frac{1}{2}},$$
$$\alpha = [(n^2 - \varkappa^2 - \sin^2\theta)^2 + 4n^2\varkappa^2]^{\frac{1}{2}},$$
$$\beta = n^2 - \varkappa^2 - \sin^2\theta.$$

Ces formules étaient naturellement connues depuis longtemps, mais l'étude analytique *complète* de la fonction R (θ) se montre très difficile, et n'avait donné lieu jusqu'à présent qu'à quelques calculs dans des cas

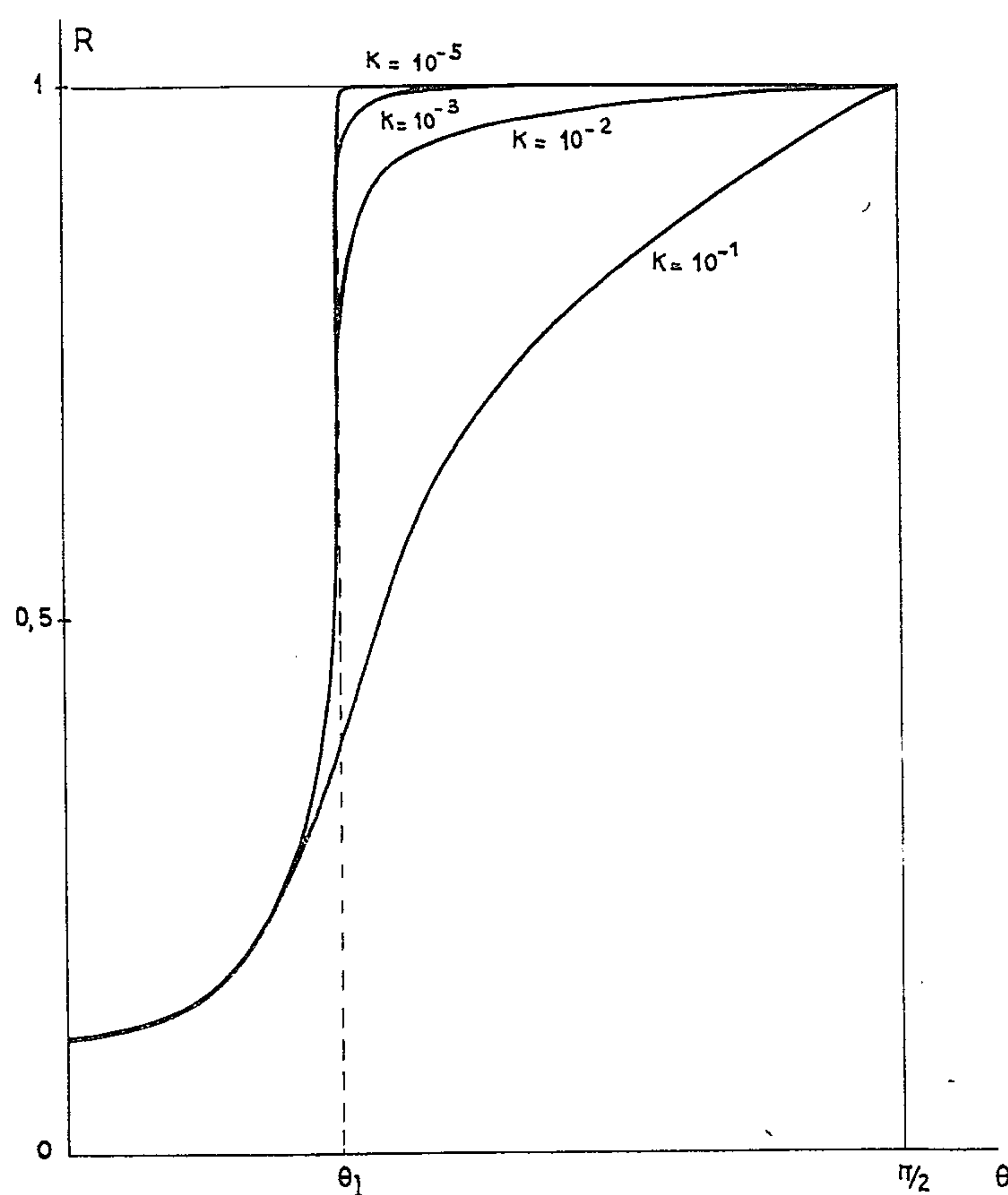


Fig. 2. — Pouvoir réflecteur R en fonction de l'angle d'incidence θ, pour $n = 0,5$ et différentes valeurs de $\varkappa$.

particuliers [2]. Nous avons donc fait calculer les courbes R (θ) pour différentes valeurs de n et $\varkappa$ [3].

Nous obtenons ainsi un réseau de courbes pour chaque valeur de n correspondant à un angle limite θ_l donné. La figure 2 représente l'un d'entre eux. Nous voyons que le phénomène de réflexion totale a disparu et que, pour un angle d'incidence θ donné, supérieur à θ_l, il y a d'autant moins d'intensité réfléchie que l'indice d'absorption $\varkappa$ est plus grand. L'existence

de ce phénomène a été mise à profit dans la méthode d'obtention de spectres dite par « réflexion totale atténuée » [4]. Nous utiliserons ici ces courbes pour déterminer les conditions dans lesquelles il faut se placer pour effectuer des mesures exactes d'indices de réfraction.

Mesure de l'indice de réfraction n par la méthode de réflexion totale. — Si l'indice d'absorption $\varkappa$ est très grand, la courbe R (θ) (*fig.* 2) est absolument déformée, et la méthode dite de réflexion totale ne s'applique évidemment plus. Mais, si $\varkappa$ reste assez faible, la variation d'intensité se montre assez rapide au voisinage de l'angle limite. Si nous déterminons le point

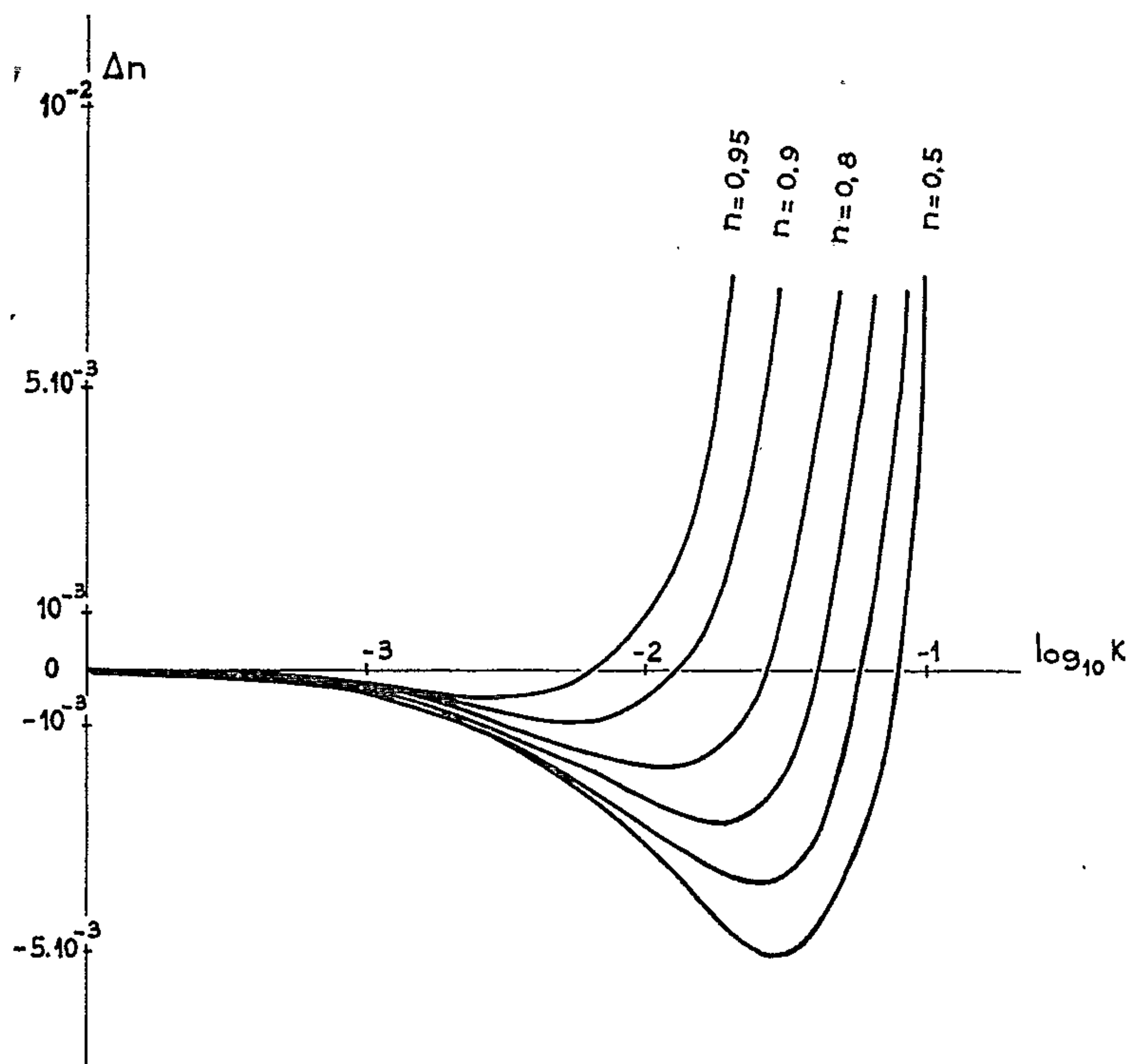


Fig. 3. — Δn fonction de $\log_{10} \varkappa$ pour différentes valeurs de n.

où cette variation est la plus rapide, c'est-à-dire le point d'inflexion, nous obtenons une valeur n_i de l'indice, qui peut être plus ou moins approchée de la valeur réelle n. La figure 3 représente, en fonction de $\varkappa$, et pour différentes valeurs de n, l'erreur commise en prenant le point d'inflexion comme point limite. Nous voyons que cette différence reste pratiquement nulle pour $\varkappa$ inférieur à 10^{-3}, qu'elle passe ensuite par un maximum négatif assez plat, s'annule, change de sens, et augmente enfin très rapidement. Toutefois, lorsque $\varkappa$ reste inférieur à 10^{-2}, l'erreur systématique ne dépasse pas 3.10^{-3}, ordre de grandeur, précisément, de l'incertitude qui affecte la mesure de n dans l'infrarouge. *Les mesures d'indices, faites dans ces conditions, seront donc parfaitement valables pour un indice d'absorption au plus égal à* 10^{-2}. On pourrait évidemment aller au-delà, en tenant compte

de la différence systématique Δn; mais il ne s'agirait plus alors d'une méthode proprement dite de réflexion totale. Pour des radiations incidentes, polarisées parallèlement au plan d'incidence, la courbe R (θ) serait différente. Toutefois, les deux courbes se rejoignant au voisinage de l'angle limite, les conclusions relatives à la différence Δn resteraient sensiblement les mêmes. Les calculs seront publiés dans un autre recueil.

Conclusion. — L'étude précédente nous a permis de fixer, avec précision, la limite d'utilisation de la méthode de détermination d'indice par réflexion totale, quand le milieu de bas indice devient absorbant. Le procédé, qui ne reposait sur aucune base théorique certaine, et qui consistait à repérer le point d'inflexion de la courbe R (θ), se trouve donc justifié. *L'étude du rayonnement réfléchi fournit de bons résultats, même pour des corps assez absorbants.*

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) J. Vincent-Geisse et J. Lecomte, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 794-800.

(2) H. Arzelies, *Ann. Phys.*, 1947, p. 178-180.

(3) M. et Mme Feautrier ont bien voulu effectuer pour nous ces calculs à l'Observatoire de Meudon sur un ordinateur I. B. M. 650.

(4) L. Fahrenfort, *Spectrochimica Acta*, 17, 1961, p. 698.

(Laboratoire de Recherches physiques, Département Infrarouge, Sorbonne.)

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE. — *Transitions électroniques dans l'infrarouge lointain.* Note (*) de MM. **Armand Hadni** et **Pierre Strimer**, présentée par M. Jean Lecomte.

Des raies d'absorption de basse fréquence apparaissent, à la température de l'hélium liquide, dans plusieurs composés cristallins : nitrate de néodyme, nitrate de samarium, chlorure de thulium, bromure de thulium, chlorure de praséodyme, rubis. Plusieurs de ces raies semblent provenir de transitions électroniques.

On sait, depuis Becquerel, que le niveau fondamental des ions introduits dans un réseau, peut être décomposé par le champ du cristal. Dans le cas des halogénures des terres rares, l'étude de leur fluorescence a donné très souvent des composantes de faible énergie ([1]). Le premier spectre Raman électronique, obtenu tout récemment ([2]), pour le chlorure de praséodyme, contient une raie basse fréquence à 32 cm^{-1}.

1. Nitrates de néodyme et de samarium ([3]). — Nous avons montré ([4]) qu'un monocristal de $(NO_3)_3Nd, 6H_2O$, refroidi à la température de l'hélium liquide, présentait un grand nombre de raies fines, lorsqu'on étudiait son absorption entre 80 et 350 μ. A température ordinaire, l'absorption est générale, beaucoup plus intense et, même sous faible épaisseur, les structures semblent disparaître, plus particulièrement la raie intense qu'on observait à 300 μ.

Nous avons étudié un monocristal de $(NO_3)_3Sm, 6H_2O$ dans les mêmes conditions. Nous voyons (*fig.* 1) que la raie à 300 μ semble caractériser l'ion Nd^{3+}.

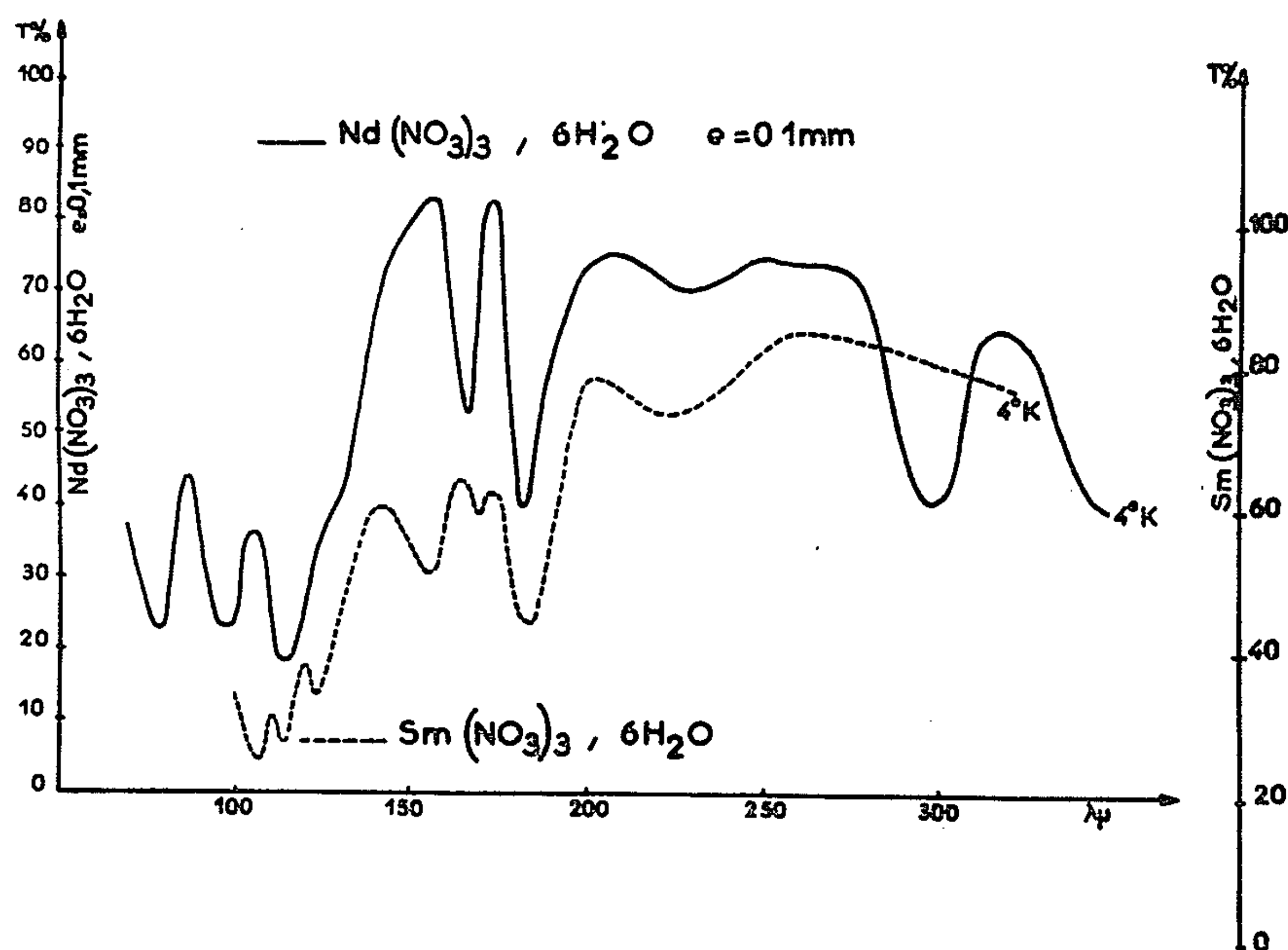


Fig. 1.

2. Chlorure, bromure et fluorure de thulium. — Nous n'avons disposé que de poudre étalée entre deux lames de quartz, l'épaisseur de la couche est de l'ordre de 0,1 mm.

1° *Pour le chlorure* (*fig.* 2 et 3) le spectre, entre 100 et 400 μ, ne comporte qu'une raie, fine, à 156 μ ([5]). On la retrouve, à température ordinaire,

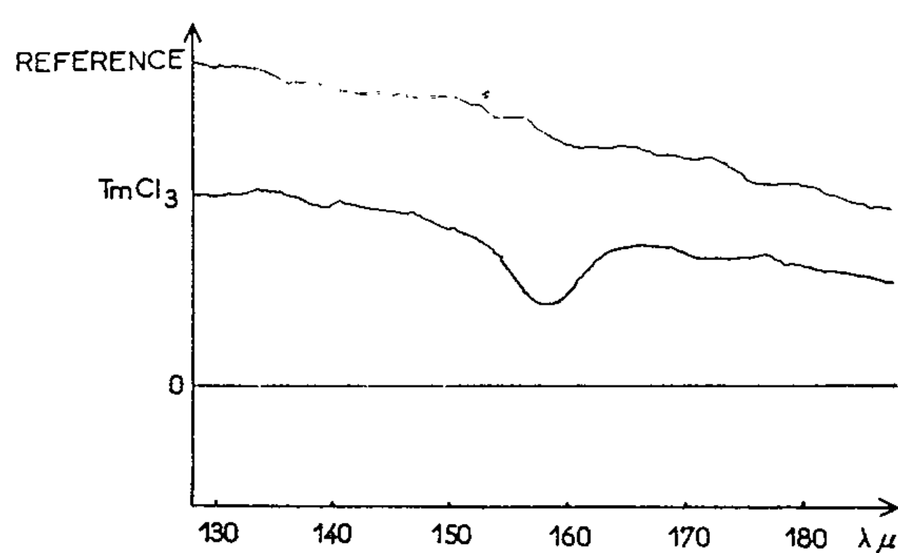


Fig. 2.

un peu moins intense, à 161 μ. Cette raie est absente, à température ordinaire, dans les chlorures de praséodyme et de lanthane, même hydratés. Il semble donc difficile de l'associer au spectre du réseau cristallin, ou aux

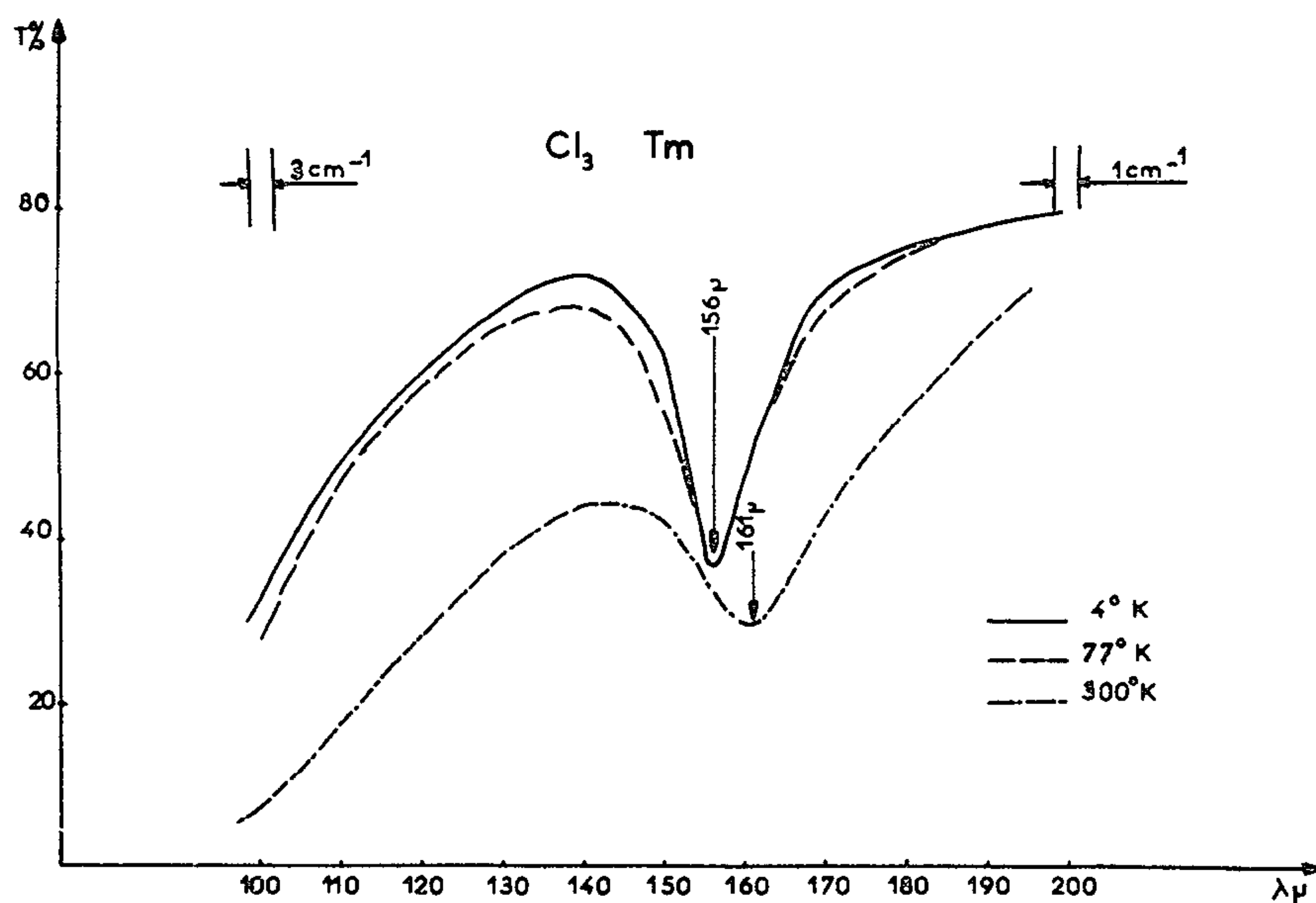


Fig. 3.

molécules d'eau. Il n'est pas impossible d'avoir ici affaire à une transition électronique spécifique de l'ion thulium dans le réseau donné. Il faudrait étudier, avec plus de précision, l'effet de la température sur l'intensité de la raie. Si l'on admet qu'il n'y a que deux niveaux électroniques de basse fréquence (0 et 63 cm^{-1} en l'occurrence), la population

du niveau fondamental passerait de 100 à 58 % lorsque la température s'élève de 10 à 290°K. Dans l'hypothèse où le niveau fondamental aurait un poids statistique double, les intensités des deux raies seraient encore plus voisines, leur rapport devenant de l'ordre de 1,37.

2° *Pour le bromure* (*fig.* 4) on trouve deux raies à 146 et 177 μ, mais elles disparaissent à température ordinaire. La dilution dans le bromure

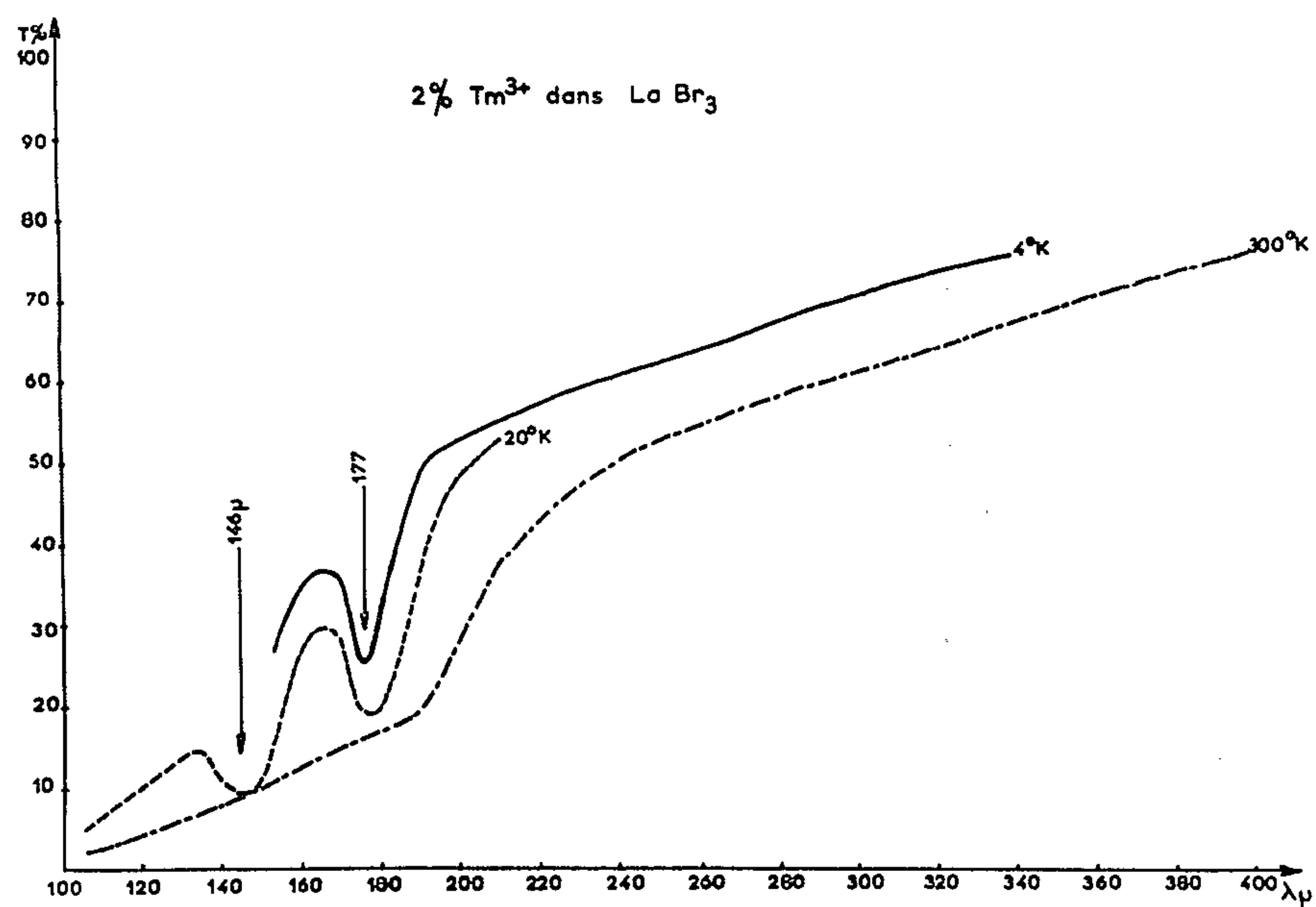


Fig. 4.

de lanthane ne devrait pas modifier sensiblement les fréquences des transitions ([2]), mais affiner considérablement les raies.

3° *Pour le fluorure* (*fig.* 5), où le champ cristallin est probablement plus intense, aucune raie n'apparaît entre 100 et 400 μ et il y a simplement

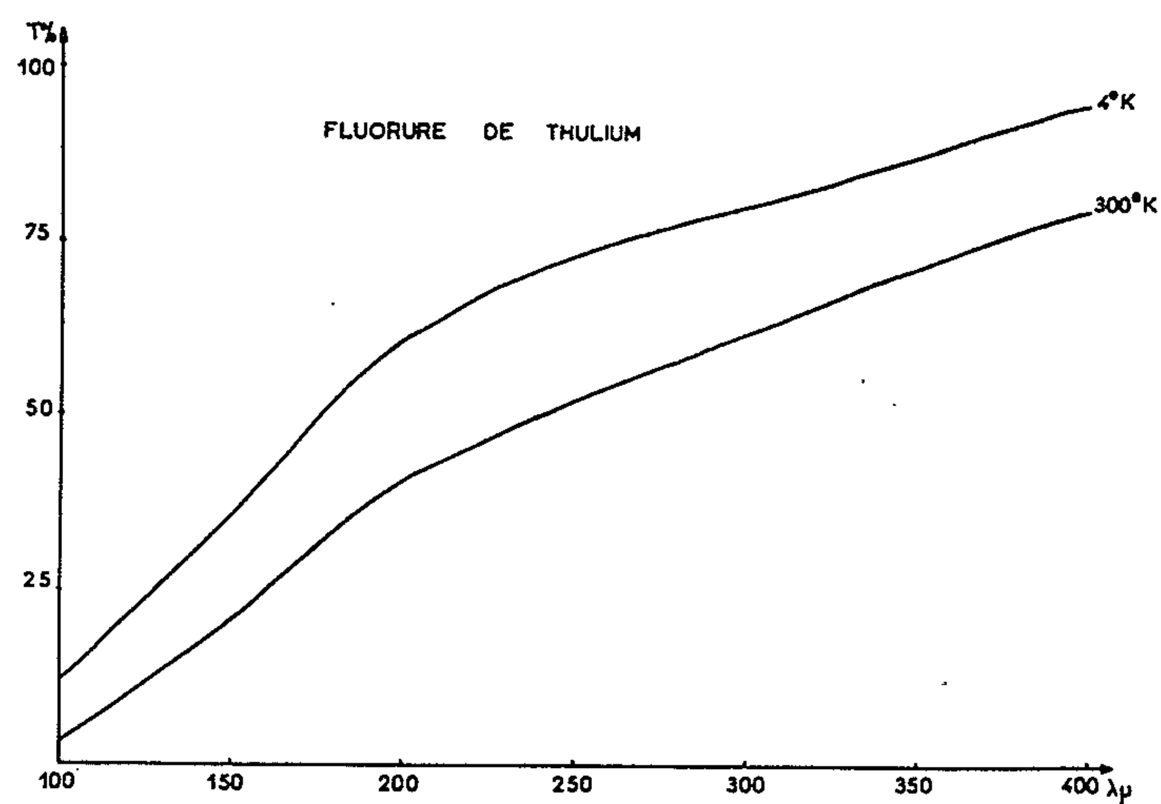


Fig. 5.

une augmentation de la transmission lorsque la température diminue, conformément à ce qu'on peut attendre [(4), (5)].

3. CHLORURE DE PRASÉODYME ANHYDRE. — La poudre, étalée entre deux lames de quartz, donne, à 4°K, une raie à 33,6 cm^{-1} (296 μ). La diffusion Raman du composé pur, et la fluorescence du cristal dilué, donnent sensiblement la même valeur : 32 et 33 cm^{-1} respectivement (2). L'origine électronique de la raie ne semble ici faire aucun doute.

4. RUBIS. — L'échantillon, relativement concentré (1 %), donne une seule raie entre 90 et 400 μ, elle est fine, située à 260 μ et disparaît lorsque

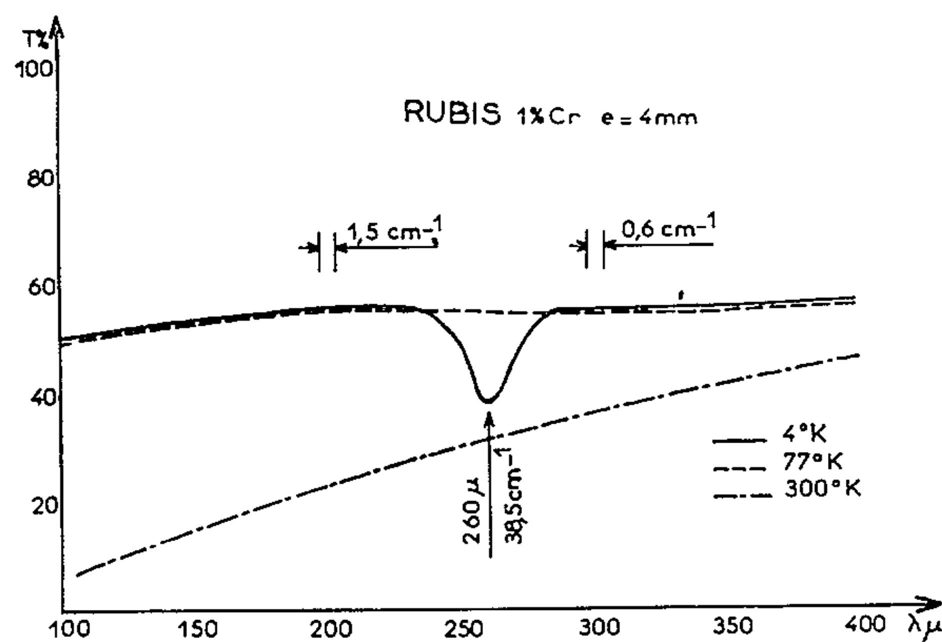


Fig. 6.

la température passe de 4 à 77°K (*fig.* 6). Des niveaux de basse fréquence, attribués à deux types de couples d'ions chrome avaient été déterminés indirectement (6) et situés très approximativement vers 100 et 40 cm^{-1}. Tout récemment, Kislink et Schawlow (7) mentionnent des niveaux à 20,5, 35 et 43 cm^{-1} où aboutissent diverses raies de fluorescence. Nous nous proposons d'étudier le comportement de la raie *unique* observée à 38,5 cm^{-1}, en fonction de la concentration en chrome, afin de préciser son origine.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) G. H. DIEKE et R. SARUP, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 741; J. B. GRUBER et J. G. CONWAY, *Ibid.*, 32, 1960, p. 1178.

(2) J. T. HOUGEN et S. SINGH, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1963, p. 406.

(3) Les 2 monocristaux ont été préparés par J. P. Mathieu au Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne.

(4) A. HADNI, J. CLAUDEL, E. DECAMPS, X. GERBAUX et P. STRIMER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1595.

(5) A. HADNI, B. WYNCKE, P. STRIMER, E. DECAMPS et J. CLAUDEL, 3e *Colloque d'Électronique quantique*, Paris, février 1963, résumé p. 58.

(6) I. WIEDER et L. R. SARLES, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 95; A. L. SCHAWLOW et G. E. DEVLIN, *Ibid.*, p. 96 et 2e *Colloque d'Électronique quantique*, 1960, p. 62.

(7) 3e *Colloque d'Électronique quantique*, résumé p. 56.

(*Institut de Physique, Université de Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Intensité de la bande d'absorption du groupement* P → O *à* 1300 cm^{-1} *dans quelques chlorures et esters de l'acide phosphorique.* Note (*) de Mmes **Raymonde Mathis-Noël**, **Marie-Thérèse Boisdon**, MM. **Jean-Pierre Vives** et **Ferdinand Mathis**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a mesuré l'intensité $A_{P\to O}$ de la bande de vibration de valence P → O dans une dizaine de composés; A diminue quand on introduit, sur le phosphore, un groupement fortement électronégatif; on peut relier A à la somme des coefficients de Taft σ* des substituants du phosphore par la relation : $A = 4,11 - 0,211 \sum \sigma^*$.

La fréquence de la bande de vibration de valence du groupement P → O ($\nu_{P\to O}$) a été mesurée dans les spectres d'absorption ou de diffusion par un certain nombre d'auteurs [(1), (2), (3), (4)]. Des relations quantitatives ont été établies [(5), (6)], entre la fréquence $\nu_{P\to O}$ et la somme des coefficients d'électronégativité, ou des coefficients σ* de Taft (7) mesurant l'effet dit inductif des substituants du phosphore. La bande $\nu_{P\to O}$ est double, dans la plupart des esters phosphoriques et phosphoniques; l'origine de ce dédoublement n'est pas connue avec certitude : ce peut être une résonance de Fermi-Dennison ou l'existence d'au moins deux formes isomères dans les composés à l'état liquide ou en solution (8).

La multiplicité de la bande rend la mesure de son intensité difficile, et l'interprétation des résultats délicate. On peut cependant faire les remarques suivantes :

a. Si la multiplicité de la bande est due à un phénomène d'isomérie de rotation, son intensité totale correspond toujours à celle d'un même nombre de vibrateurs P → O par mole, et l'on peut admettre, en première approximation, que l'intensité spécifique est la même pour chacun des isomères.

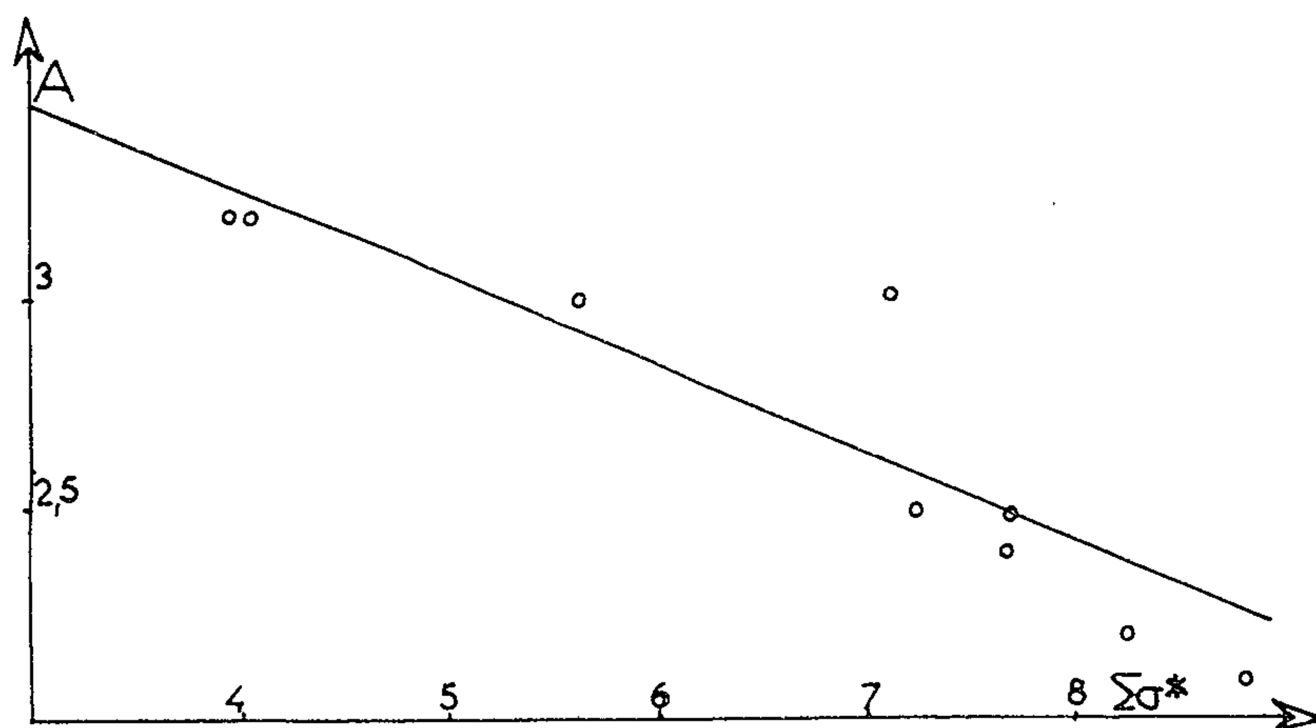
b. Si le doublet est dû à un phénomène de résonance de Fermi-Dennison, entre la transition fondamentale $\nu_{P\to O}$ et une transition harmonique ou de combinaison, l'intensité intégrée totale est pratiquement due à la transition fondamentale, comme si la composante « harmonique » « tirait » son intensité de la composante « fondamentale ». C'est ce que Brown (9) a fait remarquer au sujet de la bande d'absorption multiple du groupement C=O dans certaines quinones.

c. Le contour de la bande n'ayant pas une forme analytique simple, l'intensité molaire d'absorption

$$A = \left(\frac{1}{cl}\right) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \mathrm{Log}_e \left(\frac{I_0}{I}\right) d\nu$$

doit être déterminée par intégration directe ([10]); on a choisi ici l'intégration graphique, et l'on a pris un intervalle ν_1 ν_2 s'étendant sur 50 cm^{-1} de chaque côté du centre de la bande.

Les mesures ont été effectuées à l'aide du spectrographe Perkin-Elmer modèle 21 à prisme de chlorure de sodium et de cuves Perkin-Elmer de 101 et 186 μ d'épaisseur; le solvant utilisé était le tétrachlorure de carbone; les concentrations se trouvaient comprises entre 0,014 et 0,20 mole/l; on peut espérer atteindre les valeurs absolues de A à 10 % près environ, les rapports, entre les valeurs obtenues pour une série de composés, étant presque certainement connus avec une précision meilleure.



Le tableau I rassemble les résultats obtenus, ainsi que les quantités $\sum\sigma^*$ des coefficients de Taft, relatifs aux substituants du phosphore pour chaque composé.

TABLEAU I.

	Composés.	A (10^7 mole^{-1}.cm).	$\sum\sigma^*$.
I.	$[C_2H_5O]_3P(O)$	3,2	4,05
II.	$[C_2H_5O]_2P(O)Cl$	3,0	5,64
III.	$[C_2H_5O]P(O)Cl_2$	2,5	7,23
IV.	$[ClC_2H_4O]P(O)Cl_2$	2,4	7,68
V.	$[C_4H_9O]_3P(O)$	3,2	3,96
VI.	$[C_6H_5O]_3P(O)$	3	7,14
VII.	$[C_6H_5O]_2P(O)Cl$	2,5	7,7
VIII.	$[C_6H_5O]P(O)Cl_2$	2,2	8,26
IX.	$P(O)Cl_3$	2,1	8,82

On peut faire les remarques suivantes :

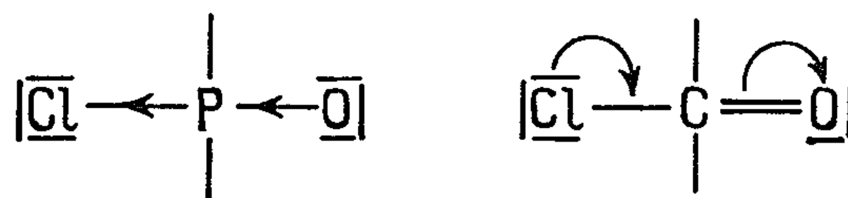
1° L'intensité de la bande $\nu_{P\to O}$ est du même ordre de grandeur que celle de la bande $\nu_{C=O}$ des composés carbonylés (2 à 6.10^7 mole^{-1}.cm);

2° L'intensité de la bande $\nu_{P\to O}$ diminue, quand on introduit sur le phosphore un groupement fortement électronégatif tel que le chlore;

huit sur neuf des points représentatifs de A en fonction de $\sum \sigma^*$, se placent bien sur une droite d'équation approximative

$$A = 4{,}11 - 0{,}21 \sum \sigma^* \quad (\textit{figure});$$

3° Gutjahr (11) a montré que, dans les esters R—CO—OR', l'intensité A de la bande de vibration de valence C=O décroît quand on passe de $R=C_3H_7$ (A = 3,12) à CH_2Cl (A = 2,70), c'est-à-dire quand le caractère — I du substituant augmente; par contre, lorsqu'un atome de chlore est lié directement au carbone (dans Cl—CO—OR'), l'intensité A augmente considérablement (A = 4,3), l'effet mésomère du chlore l'emportant largement sur l'effet inductif. Il en est autrement pour la liaison P → O : tout se passe comme si celle-ci n'était sensible qu'à l'effet inductif, comme une liaison simple, et non à l'effet mésomère comme une liaison double :



On est ainsi conduit à considérer que le système des orbites de liaison de l'atome de phosphore n'est guère différent de sp_3.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) L. W. Daash et D. C. Smith, *Infra-red Spectra of phosphorous compounds*, Naval Research Laboratory, Washington, avril 1950, N. R. L., Report 3.657.
(2) F. S. Mortimer, *Spectroch. Acta*, 9, 1957, p. 270.
(3) L. J. Bellamy et L. Beecher, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 475 et 1701.
(4) L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 2e édit., John Wiley and Sons, New-York, 1958.
(5) J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum et J. Goldenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5185.
(6) C. E. Griffin, *Chem. and Ind.*, 1960, p. 1058.
(7) R. W. Taft Jr, *Steric effects in organic chemistry*, John Wiley and Sons, New-York, 1956, chap. 13.
(8) E. M. Popov, M. I. Kabachnik et L. S. Mayants, *U. S. P. Khim.*, 30, 1961, p. 846.
(9) T. L. Brown, *Spectroch. Acta*, 8, 1962, p. 1065.
(10) R. N. Jones et C. Sandorfy, *Technique of organic chemistry*, Interscience Publishers, L. T. D., London, 1956, vol. IX, chap. IV.
(11) L. Gutjahr, *Spectroch. Acta*, 16, 1960, p. 1209.

(*Laboratoire de Chimie-Agrégation,*
Faculté des Sciences, 38, *rue des* 36-*Ponts, Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude des spectres d'absorption infrarouge de l'hydroxyde de strontium et de ses hydrates.* Note (*) de Mme **Thérèse Dupuis**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'examen des spectres d'absorption infrarouge de l'hydroxyde de strontium et de ses hydrates met en évidence les liaisons d'inégale force de l'eau contenue dans ces composés, en particulier de l'eau d'insertion et de l'eau de cristallisation.

En vue de déterminer sa structure par spectrographie d'absorption infrarouge, nous avons préparé l'hydroxyde de strontium hydraté, exempt de carbonate en opérant à l'abri de l'air.

En utilisant les résultats de l'étude thermopondérale de Burriel-Marti et Garcia-Clavel ([1]), on obtient quantitativement les composés suivants : $Sr(OH)_2.8H_2O$, $Sr(OH)_2.H_2O$ et $Sr(OH)_2$ qu'il faut conserver et manipuler en caisson étanche.

Les spectres d'absorption sont réalisés par la méthode des poudres entre 2,5 et 30 μ à l'aide de trois spectrographes équipés de prismes de fluorine, de chlorure de sodium et de bromure de césium. En vue de la préparation des cuves, on utilise la poudre sèche ou humectée de vaseline ou d'hexachlorobutadiène, selon la région prospectée. Afin de distinguer les vibrations dues au mouvement des groupements OH et des molécules d'eau des autres mouvements de la molécule, nous avons enregistré également les spectres des composés deutériés correspondants aux hydroxydes étudiés.

Pour les divers types de spectres d'absorption obtenus, les positions des bandes relevées sont réunies dans le tableau ci-dessous, dans lequel nous distinguerons trois régions principales d'absorption entre 300 et 4 000 cm^{-1}.

1. Vibrations de valence de l'eau et des groupements OH. — Lors de la préparation du monohydrate par maintien de l'hydroxyde mouillé à 60 ou 80°, il est apparu deux formes de spectres, qui correspondent toutes deux à un hydroxyde de composition $Sr(OH)_2.1H_2O$. Elles diffèrent par le nombre de bandes de vibration de valence de OH. Celle qui donne lieu à une seule bande pour ν_{OH} est désignée par monohydrate B.

Dans cette région de 3 μ, $Sr(OH)_2$ présente deux bandes fortes, correspondant à deux degrés de liaison différents des oxhydriles. La première apparaît due à l'existence de groupements OH presque libres, comme dans l'hydroxyde de calcium ([2]). La deuxième à 3 496 cm^{-1} est commune à trois des hydroxydes; sa position indique qu'il existe, dans ces composés, des groupements OH liés par pont d'hydrogène. Cette liaison relativement faible correspond, d'après la courbe bien connue de Nakamoto et coll. ([3]), à une distance OH...O de 2,90 Å.

Pour le monohydrate B, un seul maximum très net est pointé pour ν_{OH} à 3 550 cm^{-1}.

On relève ensuite un ensemble de bandes pointant à 2 760 ou 2 830 cm^{-1}, dues à la présence de la molécule d'eau de cristallisation. On constate, pour ces dernières, un fort abaissement de la fréquence de vibration de OH, qui correspond à une distance OH...O de 2,60 Å seulement. Ce nombre est confirmé par le rapport de deutériation qui n'est que de 1,25 au lieu de 1,34.

Enfin, il apparaît, dans le spectre de l'octohydrate, une bande nouvelle à 3 344 cm^{-1}, due aux 7 mol d'eau d'insertion très mobiles, qu'on peut introduire par simple mouillage, et qui s'éliminent à l'air ou par chauffage au-dessous de 90°. Cette eau, relativement peu liée, montre un écartement OH...O de 2,84 Å, distance comparable à celle qu'on trouve dans l'eau liquide. Les résultats, que nous obtenons pour l'octohydrate sont identiques à ceux de Drouard ([6]) par spectrographie Raman et infrarouge. De plus, la position des trois bandes relevées est en parfait accord avec la longueur des trois liaisons OH...O indiquée par Smith ([7]) au cours d'une étude par rayons X, soit 2,90, 2,84 et 2,69 Å.

$Sr(OH)_2$.	$Sr(OH)_2.H_2O$ (A).	$Sr(OH)_2.H_2O$ (B).	$Sr(OH)_2.8H_2O$.	
3597	3597	–	–	ν (OH) libre
3496	3484	3550	3484	ν (OH) lié
–	–	–	3344	ν (H_2O) (7)
–	3060	–	2900	–
–	2820	2830	– –	ν (H_2O) (1)
–	2760	–	2770	–
–	–	–	1610	δ (H_2O) (7)
–	–	1655	1655	δ (H_2O) (B)
–	1680	–	ou 1680	δ (H_2O) (A)
1070	1070	1070	–	Sr—O
–	1030	–	–	r (H_2O) (1)
1020	1020	1020	1020	–
–	970	975	–	–
–	–	–	923	–
890	890	–	–	Sr—O
775	775	775	775	–
–	615	618	619	r (H_2O) (7)
580	580	576	560	δ (OH)
433	433	440	–	–
373	–	–	387	γ (OH)

Dans la région de 6 μ, le spectre des monohydrates fait apparaître une bande de déformation de la molécule d'eau de cristallisation δ (OH), à 1 680 cm^{-1} pour l'hydrate A, 1 655 cm^{-1} pour l'hydrate B. Celui de l'octohydrate met en évidence la présence de deux bandes dans cette région spectrale; la première à 1 610 cm^{-1} correspond à l'eau la moins liée pour laquelle $\nu_{OH} = 3\,344$ cm^{-1} et D = 1,34. La seconde bande relevée, tantôt à 1 680 cm^{-1}, tantôt à 1 655 cm^{-1}, se rapporte aux deux

sortes de molécules d'eau liées différemment dans les monohydrates, comme on l'a vu dans la région des vibrations de valence.

2. Vibrations de déformation de OH. Rotation gênée de l'eau. — Dans le cas d'un hydroxyde, contenant des groupements OH presque libres, on peut s'attendre à trouver dans son spectre, vers 600 cm^{-1}, une bande de déformation plane δ (OH) et, vers 350 cm^{-1}, une bande de déformation gauche γ (OH). Par comparaison avec divers hydroxydes ([3]), on attribue ainsi, pour $Sr(OH)_2$, la bande forte de 580 cm^{-1} à δ (OH), et la bande moyenne de 373 cm^{-1} à γ (OH). Ces deux bandes se déplacent par deutériation.

On rencontre également cette bande de vibration plane dans les spectres des monohydrates A et B. Une autre bande assez forte, dans le spectre de ces hydrates, subit un déplacement par deutériation; dans le cas de l'hydrate A, elle migre de 1 030 à 825 cm^{-1} avec un rapport d'anharmonicité de 1,23. Elle correspond probablement à une rotation gênée de la molécule d'eau de cristallisation. En effet, pour une liaison des molécules d'eau analogue à celle qui existe dans l'eau liquide, la rotation gênée se traduit par une bande forte et large vers 500-600 cm^{-1}, alors que dans certains hydrates, sa fréquence s'élève jusqu'à 855 cm^{-1} par exemple ([4]).

Dans le cas des monohydrates de l'hydroxyde de strontium, il est normal de trouver la bande de rotation gênée très déplacée, d'après la forte liaison indiquée par les spectres, dans les régions des vibrations de valence et de déformation de l'eau.

D'ailleurs, c'est la seule bande qui se déplace par deutériation dans le domaine spectral compris entre 1 680 et 580 cm^{-1}.

Dans le cas du monohydrate B, la bande de rotation gênée de l'eau est relevée à 975 cm^{-1}.

Au-dessous de 1 610 cm^{-1}, le spectre d'absorption de l'octohydrate présente deux bandes très fortes dans la région de 600, 562 et 619 cm^{-1}, et une bande assez forte à 923 cm^{-1}, toutes trois déplaçables par deutériation. Par comparaison avec $Sr(OH)_2$, nous attribuons la bande de 562 cm^{-1} à la vibration de déformation plane de OH. Celle de 619 cm^{-1} doit être due à la rotation gênée de l'eau très mobile et, comme dans le cas du monohydrate, la bande de 930 cm^{-1} se rapporte à la rotation gênée de l'eau très liée.

On relève, dans les spectres étudiés, un certain nombre de bandes d'intensité généralement moyenne ou faible, excepté la bande forte de l'hydroxyde $Sr(OH)_2$ à 890 cm^{-1}, qui ne subissent aucun déplacement quand on remplace OH par OD et H_2O par D_2O. En comparant les quatre types de spectres obtenus avec celui de SrO, d'une part, et celui de $SrCO_3$, d'autre part, on voit immédiatement que les deux bandes de 1 070 et 890 cm^{-1} constituent le spectre de l'oxyde SrO. Pour $Sr(OH)_2$, ces bandes correspondent à une vibration de la liaison Sr—O, qui serait ainsi partiel-

lement covalente dans cet hydroxyde d'une manière comparable à la liaison Al—O manifestée à 700-800 cm^{-1} dans le cas de l'hydrargillite [5].

La bande de 1 020 cm^{-1} appartient au spectre du carbonate de strontium, qui se trouve toujours présent en petite quantité dans les produits étudiés.

Analyse thermique différentielle de l'octohydrate. — Quand on effectue les courbes d'analyse thermique différentielle de l'hydroxyde de strontium à 8 H_2O, avec des vitesses d'échauffement variant de 100 à 400°/h, on observe, d'une manière constante, trois pics endothermiques au-dessous de 180°, température à laquelle s'est formé l'hydroxyde anhydre.

Le premier pic, d'intensité moyenne, a toujours lieu au-dessous de 95°; il correspond au départ facile de l'eau d'insertion. A partir de 100° environ, se succèdent deux pics de forte intensité pointant à 114 et 145°. Contrairement à l'eau d'insertion, l'eau de cristallisation du monohydrate s'échappe à une température relativement élevée en absorbant une grande quantité de chaleur. De plus, cette réaction s'effectue en deux fois, ce qui s'explique par la formation successive de deux formes différentes de l'hydroxyde monohydraté $Sr(OH)_2 . 1 H_2O$. L'existence de ces deux formes est confirmée par l'apparition de deux spectres d'absorption caractéristiques pour le monohydrate.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) F. Burriel-Marti et M. E. Garcia-Clavel, *XVIe Congrès international de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957, p. 861.

(2) C. Cabannes, *Ann. Chim.*, 5, 1960, p. 923.

(3) K. Nakamoto, M. Margoshes et R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6480.

(4) C. Rocchiccioli, *Ann. Chim.*, 5, 1960, p. 1010.

(5) V. A. Kolesova et I. A. I. Ryskin, *Optics a. spectroscopy*, U. R. S. S., 7, n° 2, 1959, p. 261.

(6) E. Drouard, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1437.

(7) H. G. Smith, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 604.

(*Laboratoire de Recherches microanalytiques,*
École Nationale Supérieure de Chimie, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE. — *Premiers spectres X du rayonnement d'orbite du synchrotron de Frascati.* Note (*) de

Mlle **Yvette Cauchois**, Mme **Christiane Bonnelle** et M. **Guido Missoni**, présentée par M. Francis Perrin.

Avec un spectrographe à vide et différents cristaux courbés, des spectres dus au rayonnement X émis par les électrons du synchrotron de Frascati fonctionnant jusqu'à 1,1 GeV ont été obtenus entre 5 et 14 Å. L'absorption K de l'aluminium, entre autres, est observée pour la première fois avec ce type de source, après des expositions très brèves par rapport aux sources usuelles.

La théorie classique a prévu qu'une particule chargée parcourant une orbite circulaire émet un spectre continu de rayonnement électromagnétique dont l'énergie est prélevée sur son énergie cinétique. Partant des développements de Schwinger, en particulier, il est possible d'estimer la puissance et les distributions spectrale et azimuthale (1).

Le synchrotron de Frascati (2) peut accélérer des électrons jusqu'à 1,15 GeV. Compte tenu de ses caractères, le rayonnement émis, fortement concentré autour des tangentes à l'orbite moyenne, doit s'étendre des rayons X au visible, avec un maximum d'intensité vers 10 Å pour 1 GeV nominal; en fin de cycle, la perte d'énergie par rayonnement est d'environ 25 keV par tour, par électron. Une telle source est *a priori* intéressante, dans un domaine où, par contre, celles utilisant le rayonnement de freinage peuvent être en défaut. Il nous a paru souhaitable de mettre en place des dispositifs d'analyse de ce rayonnement du synchrotron, nos objectifs étant à la fois de préciser ses caractères et de l'utiliser pour des recherches physicochimiques, éventuellement préalables à son emploi en Biologie. Un programme d'étude a été abordé depuis 1961 par l'Istituto di Sanita de Rome, sous la direction du Professeur M. Ageno et le Laboratoire de Chimie physique de Paris (3).

Pendant que se poursuivait l'étude globale ou différentielle du rayonnement d'orbite et des rayonnements perturbateurs, trois appareils à enregistrement photographique, simples et robustes, ont été préparés pour explorer les perspectives de travail : l'un à réseau tangent pour 20 à 500 Å; un autre à cristal courbé par transmission pour les rayons X non arrêtés par l'air; le troisième, dérivé d'un montage à cristal courbé par réflexion déjà décrit (4) fonctionnant sous vide entre 2 et 25 Å. Ils tiennent compte des servitudes imposées par la machine, par exemple quant au champ magnétique, à la mise en place, au degré de vide. Nous ne parlerons ici que du dernier, schématisé sur la figure 1.

Le spectrographe repose dans un cylindre, obturé par deux plateaux mobiles, où règne une pression de 5.10^{-6} tor, porté par un support robuste de hauteur réglable. La section droite moyenne du spectrographe doit être confondue avec le plan de l'orbite. Un ajutage AA′ latéral excentré qui

permet de raccorder (en A) l'enceinte vidée au conduit de lumière monté sur une sortie spéciale de la chambre du synchrotron par l'intermédiaire d'une vanne, est aligné avec un autre B'B; on peut ainsi s'assurer que le rayonnement chemine suivant l'axe du spectrographe en position zéro (angle de Bragg : 90°). Ce réglage délicat étant obtenu, un écran opaque à la lumière, transparent au rayonnement X mou, est placé en F. Le spectrographe peut être ensuite amené en position de travail par rotation autour de C. Des angles de Bragg entre 15 et 80° sont observables. Le contrôle des cristaux et l'étalonnage ont été effectués préalablement à l'aide d'un tube à rayons X mous ([5]) placé en A.

Le choix du dispositif spectrographique a été décidé après examen de l'emploi éventuel de différents appareils à cristaux plans ou courbés,

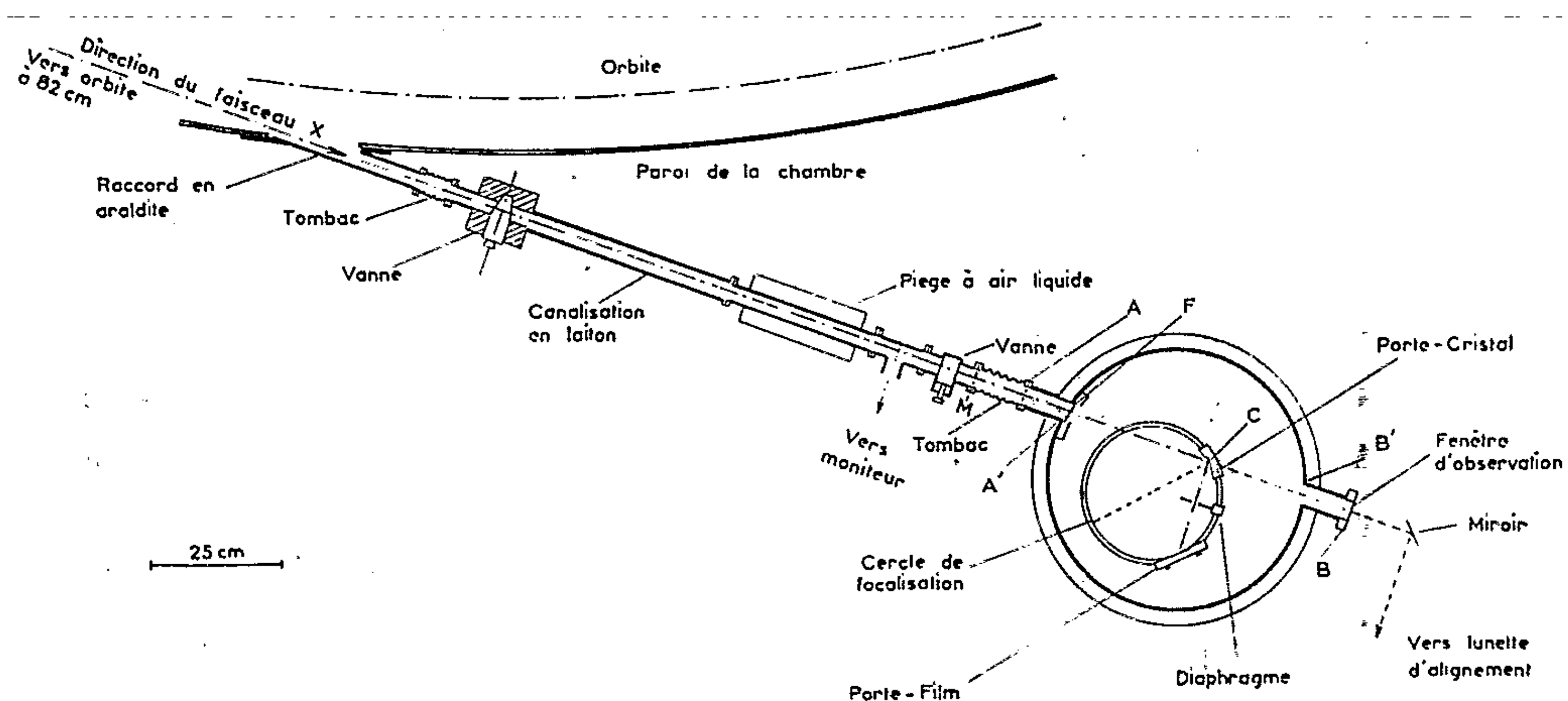


Fig. 1.

compte tenu des caractères du faisceau X à analyser et des exigences de localisation. La courbure du cristal assure la possibilité d'observation statique d'un domaine de longueurs d'onde qui ne soit pas trop limité. Toutefois, du fait que les rayons incidents ne présentent que des directions faiblement divergentes (de l'ordre de 10') par rapport à l'axe du faisceau, les différentes longueurs d'onde réfléchies proviennent de régions consécutives du cristal immobile qui ne se recouvrent que peu d'une petite tranche spectrale à la suivante. Il est donc important de disposer de lames cristallines de haute qualité très soigneusement courbées. Notre montage peut recevoir différents porte-cristaux interchangeables où nous avons courbé des lames de quartz de tailles différentes, de gypse, de mica.

Le conduit de lumière, long de 142 cm, comporte une section réfrigérée et un pompage autonome, comme le spectrographe, auquel il peut s'attacher par la flasque M et un tombac. Un diaphragme réfléchissant renvoit un petit faisceau de lumière visible vers un détecteur qui joue le rôle de moniteur pour les électrons sur orbite, en général au nombre de 10^9. Avant la mise en place du spectrographe la flasque M convenablement obturée,

a permis le réglage précis, très délicat, du conduit de lumière par rapport à la machine, à l'aide d'un montage optique indépendant; sa fenêtre de sortie est éclairée totalement en largeur et en partie mais symétriquement en hauteur, par le rayonnement d'orbite. Des observations en lumière visible font apparaître la section droite moyenne du faisceau d'électrons à 1 GeV comme ayant environ 15 mm de largeur sur 5 de hauteur.

De nombreuses observations, entre autres sur la distribution d'intensité du rayonnement filtré par des écrans sélectifs dans des conditions variées, ont été effectuées avant la mise en place du spectrographe qui a pu être faite fin avril. Depuis lors, nous avons pu bénéficier de deux courtes périodes d'utilisation du synchrotron.

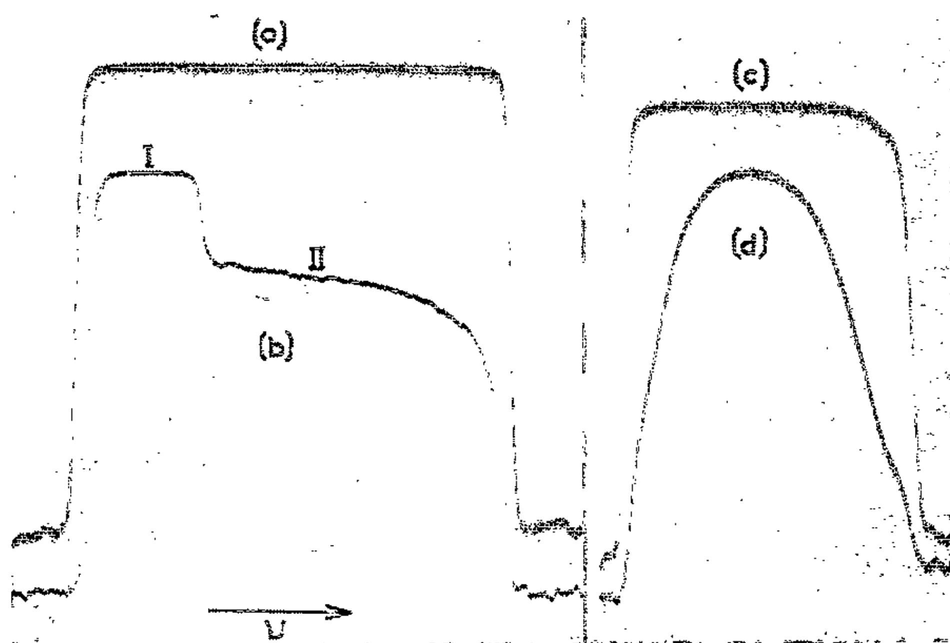


Fig. 2.

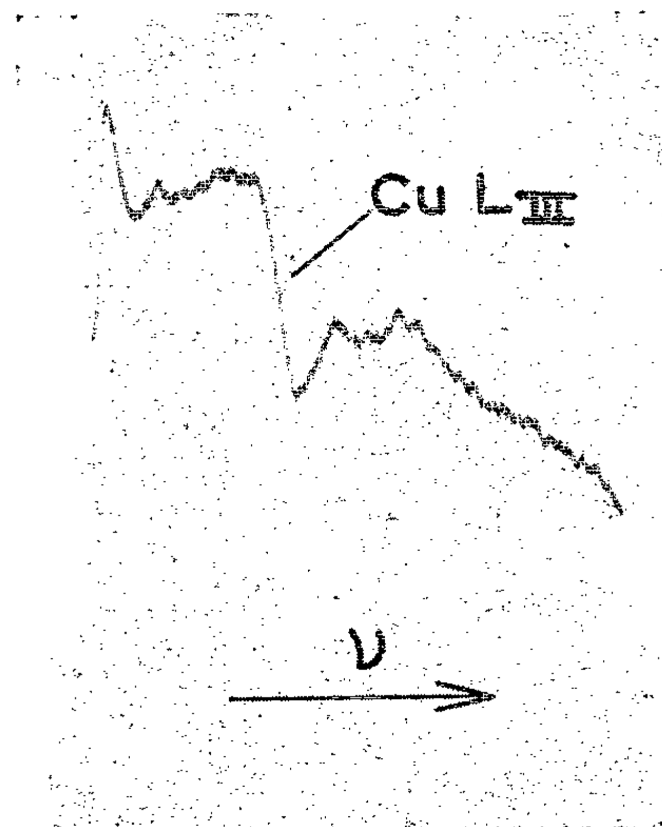


Fig. 3.

Nous avons tout d'abord recherché la discontinuité K de l'aluminium. La figure 2 montre l'enregistrement microphotométrique de deux clichés obtenus avec la réflexion $(10\bar{1}0)$ du quartz dans la région de 8 Å, l'un (*a*) avec une lame de béryllium de 40 μ d'épaisseur, l'autre (*b*) avec une lame d'aluminium de 7 μ, placées alternativement en F. On observe sur (*b*) une très forte discontinuité de noircissement due à AlK à 7 935 u. X. Les spectres ont été enregistrés sur une succession de cycles, le temps total d'exposition étant ici d'environ 80 s. Ils sont manifestement surexposés à l'exception de la région II de (*b*). Étant donnés les facteurs de structure du quartz pour $(10\bar{1}0)$, le pouvoir réflecteur est du même ordre de grandeur en premier et en deuxième ordre de réflexion. Ces spectres proviennent donc du rayonnement d'environ 4 Å réfléchi en second ordre superposé à celui de 8 Å, beaucoup plus intense d'ailleurs; compte tenu des coefficients d'absorption de l'aluminium pour les fréquences en jeu, il semble que le noircissement de (*b*), partie II, soit dû surtout à du rayonnement de

fréquence double de celui correspondant à AlK, outre les réflexions faibles d'ordres supérieurs. Les courbes (*c*) et (*d*), enregistrements transversaux du spectre (*b*) dans les régions I et II, montrent leurs hauteurs respectives.

La diminution de hauteur de I à II, au passage de la discontinuité, est peut-être due pour une part au fait que, dans ce domaine, le rayonnement diverge en moyenne d'autant plus que sa fréquence est plus petite.

Nous avons, de plus, enregistré très clairement d'autres spectres, comme celui d'absorption L_{III} du cuivre à 13,3 Å (*fig.* 3) ou ceux dus à l'absorption propre des différents cristaux analyseurs utilisés [6].

Les seuls travaux expérimentaux dont nous ayons connaissance sur la spectroscopie du rayonnement de synchrotrons concernent [7] l'absorption K du béryllium à 110 Å et L_{III} de l'aluminium à 170 Å et, tout récemment [8], des absorptions de gaz entre 470 et 180 Å. Nos spectres seraient donc les premiers qui aient été obtenus dans un domaine de fréquences relativement élevées et par diffraction cristalline, avec le rayonnement d'orbite. Pour souligner l'intérêt de cette source, indiquons qu'une estimation grossière fait apparaître un rapport de l'ordre de plusieurs milliers entre les temps d'exposition nécessaires pour enregistrer vers 8 Å, avec le même cristal, un spectre continu émis, soit par le tube à rayons X intérieur au montage cité [4] à 2,5 kV, 30 mA, par freinage dans du tungstène, soit par le synchrotron. Il est vrai qu'alors à l'énergie maximale de 1,1 GeV correspond un maximum d'intensité précisément vers 8 Å, ce qui optimise les conditions d'observation avec l'émulsion photographique employée. Le rapport est de quelques dizaines si la comparaison porte sur AlK_α.

On voit que déjà du simple point de vue de l'intensité, l'utilisation du rayonnement d'orbite, même à des énergies et fréquences beaucoup plus élevées que celles pour lesquelles elle avait commencé, semble ouvrir des perspectives intéressantes.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) J. SCHWINGER, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1912; H. OLSEN, *D. Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Forh.*, n° 5, 1952; D. H. TOMBOULIAN et B. E. BEDO, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 804; L. G. PARRATT, *Rev. Sc. Inst.*, 30, 1959, p. 297. *voir* aussi Y. CAUCHOIS et Y. HÉNO, *Particules chargées*, Gauthier-Villars (sous presse).

(2) *L'Elettrosincrotrone* (*Nuovo Cim.*, Suppl. vol. XXIV, série X, n° 1, 1962).

(3) Outre les signataires, P. Jaegle pour les réseaux tangents, Y. Heno pour la théorie, I. Manescu pour les cristaux courbés, H. Ostrowiecki et S. Ruggero pour l'expérimentation, prennent part à ces études, avec l'aide du groupe technique du synchrotron.

(4) Y. CAUCHOIS, *J. Phys. Rad.*, 8e série, 6, 1945, p. 89.

(5) Y. CAUCHOIS, *Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale*, 1962, p. 321 (Spartan Books).

(6) Y. CAUCHOIS, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 100.

(7) D. H. TOMBOULIAN et P. L. HARTMAN, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1423.

(8) R. P. MADDEN et K. CODLING, *Phys. Rev. Lett.* (sous presse).

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Détection optique de la résonance magnétique par modulation de l'effet Faraday paramagnétique transversal à la fréquence de Larmor.* Note (*) de MM. **Jean Manuel** et **Claude Cohen-Tannoudji**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'observation de l'effet Faraday paramagnétique dans une direction perpendiculaire au champ fournit des signaux modulés à la fréquence de Larmor qui permettent de détecter la résonance magnétique et qui se révèlent très commodes pour l'étude de la relaxation thermique.

L'effet Faraday paramagnétique au voisinage d'une raie d'absorption optique a été proposé ([1]) et utilisé ([2]) comme procédé de détection optique de la résonance magnétique. Plus récemment, Gozzini ([3]) a suggéré d'appliquer cette méthode à l'étude d'atomes optiquement orientés dans l'état fondamental.

Le but de la présente Note est de montrer que l'observation de l'effet Faraday dans une direction *perpendiculaire* au champ magnétique (et non parallèle, comme dans les références citées plus haut) permet d'obtenir des signaux modulés à la fréquence de Larmor de l'état fondamental. Nous nous limitons ici au cas simple de l'isotope ^{199}Hg qui ne possède que deux sous-niveaux Zeeman, $\pm 1/2$, dans l'état fondamental. (Le cas général d'un spin $I \geq 1/2$ peut se traiter dans le formalisme de la matrice densité et fera l'objet d'une publication ultérieure.) L'expérience décrite ci-dessous présente beaucoup d'analogies avec les expériences de modulation de l'absorption d'un faisceau croisé de Dehmelt, Bell et Bloom ([4]). Elle s'en différencie cependant très nettement par le fait qu'elle utilise la dispersion anormale de la vapeur au lieu d'utiliser l'absorption. La détection optique de la résonance magnétique se fait donc par l'intermédiaire de transitions *virtuelles* de résonance optique, d'où la possibilité, comme nous le verrons plus loin, d'utiliser des fréquences optiques excitatrices entièrement non résonnantes.

Le dispositif expérimental, représenté de façon très schématique sur la figure 1, est très voisin de celui décrit par ailleurs ([5]) : le faisceau 1, dirigé suivant l'axe Oz du champ magnétique H_0, effectue le pompage optique de la vapeur de ^{199}Hg contenue dans la cellule de résonance O. Le faisceau 2 (lampe L_2), polarisé rectilignement par P, est disposé suivant l'axe Ox, perpendiculaire à Oz. La transmission de la vapeur est mesurée par la cellule photoélectrique C devant laquelle est disposé le polaroïd analyseur A. La raie excitatrice $u(k)$ émise par L_2 est centrée autour de la fréquence k_1 et a pour largeur Δ (*fig.* 2). k_1 est voisin, mais en général distinct de la fréquence k_0 de la composante hyperfine 1/2 de la raie de résonance optique de ^{199}Hg. Sur la figure 2 est dessinée également la courbe de dispersion anormale de la vapeur, $n(k) - 1$, centrée autour de k_0,

et normalisée de façon à ne pas dépendre du nombre d'atomes de la vapeur. (Nous supposons par ailleurs H_0 suffisamment petit de façon à pouvoir négliger tout effet Faraday diamagnétique.)

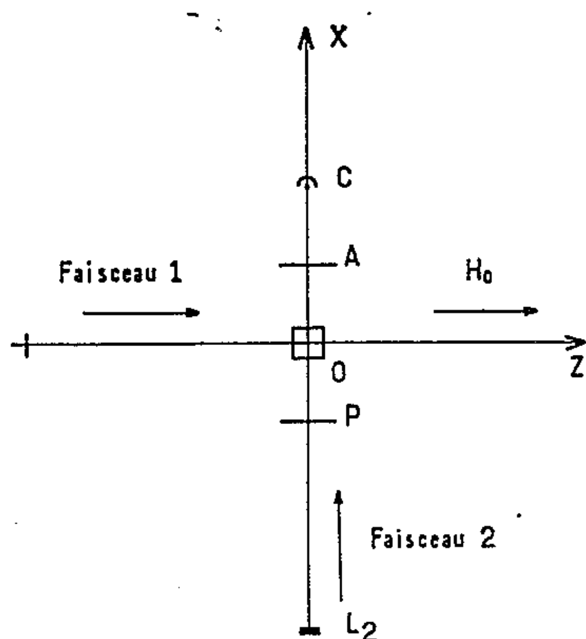


Fig. 1.

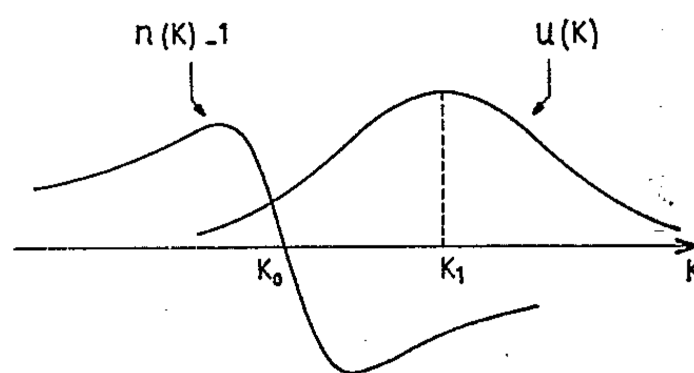


Fig. 2.

Calculons tout d'abord la rotation $\varepsilon(k)$ du plan de polarisation pour la fréquence k. $\varepsilon(k)$ est proportionnel, d'une part à $n(k)-1$, d'autre part à $(N_x^+ - N_x^-)$, N_x^+ (N_x^-) étant le nombre d'atomes qui se trouvent dans l'état propre $|+1/2\rangle$ $(|-1/2\rangle)$ de I_x, c'est-à-dire susceptibles d'effectuer des transitions circulaires gauches (droites) par rapport à Ox. $(N_x^+ - N_x^-)$ n'est autre, à un coefficient multiplicatif près, que la composante suivant Ox, M_x, de l'aimantation globale de la vapeur. $\varepsilon(k)$ est donc proportionnel à $M_x[n(k)-1]$. Si θ est l'angle entre les directions de polarisation de P et A, l'intensité lumineuse détectée par la cellule photoélectrique C à la fréquence k est donc de la forme $u(k)\cos^2[\theta+\varepsilon(k)]$. L'épaisseur optique de la vapeur étant supposée très faible, $\varepsilon(k)$ est très petit. Le terme du premier ordre en $\varepsilon(k)$ est proportionnel à $\sin 2\theta\, M_x u(k)[n(k)-1]$. Le signal total s'obtient en intégrant sur k. Il faut donc faire le produit des deux courbes de la figure 2 et intégrer de $-\infty$ à $+\infty$. Nous retrouvons ainsi une intégrale identique, au signe près, à celle qui figure dans l'expression du déplacement $\Delta E'$ des sous-niveaux de l'état fondamental sous l'effet des transitions *virtuelles* induites par le faisceau 2 ([5]); ce qui montre bien le lien étroit existant entre le déplacement $\Delta E'$ et le phénomène de dispersion anormale. Le signal S fourni par C est donc, finalement, proportionnel à $\sin 2\theta M_x \Delta E'$.

Nous voyons que son existence est liée à celle d'une aimantation transversale globale de la vapeur : $M_x \neq 0$. Une telle situation est réalisée lorsqu'on effectue la résonance magnétique entre les deux sous-niveaux de l'état fondamental. M_x est alors modulée à la fréquence $\omega/2\pi$ du champ de radiofréquence, l'amplitude et le déphasage (par rapport au champ H. F.) de cette modulation variant lorsqu'on décrit la raie de résonance magnétique. Tous ces faits sont confirmés expérimentalement.

Nous avons également étudié la variation du signal de modulation avec l'angle θ. Il est nul lorsque les polaroïdes P et A sont parallèles ($\theta = 0$) ou croisés ($\theta = \pi/2$), maximal lorsqu'ils sont à 45° ($\sin 2\theta = 1$).

Pour étudier la variation du signal avec l'écart $k_1 - k_0$ entre les centres de la raie excitatrice et de la raie d'absorption (terme $\Delta E'$), nous utilisons plusieurs lampes L_2 remplies d'isotopes différents et nous mesurons pour chacune de ces lampes l'amplitude de la modulation, tous les autres paramètres expérimentaux demeurant identiques. (Une telle étude ne peut être que qualitative, les brillances et largeurs spectrales des différentes sources n'étant pas rigoureusement identiques bien qu'elles aient été remplies et fonctionnent dans des conditions très semblables.) Les résultats sont représentés sur le tableau I.

TABLEAU I.

Isotope contenu dans L_2	^{199}Hg.	^{204}Hg.	^{201}Hg.	^{202}Hg.
k_1-k_0 (10^{-3} cm^{-1}), largeur Doppler : 34	0	5	33	183
Amplitude modulation (V)	2.10^{-2}	0,26	3,15	2,1

Nous retrouvons bien la variation de $\Delta E'$ avec $k_1 - k_0$, déjà étudiée en détail par ailleurs ([5]). De l'ordre du bruit lorsque $k_1 = k_0$ (lampe à ^{199}Hg), le signal croît ensuite avec $k_1 - k_0$ et passe par un maximum lorsque $k_1 - k_0$ est de l'ordre de la largeur Δ de la raie excitatrice, c'est-à-dire la largeur Doppler (lampe à ^{201}Hg). Notons qu'on observe un signal encore important avec une lampe à ^{202}Hg dont le centre k_1 est à près de six largeurs Doppler de k_0, c'est-à-dire dans des conditions où les photons émis par L_2 n'induisent plus aucune transition réelle dans la cellule de résonance. (La probabilité par unité de temps, $1/T_p$, d'absorption *réelle* d'un photon est nulle.) On peut également interposer entre L_2 et O un filtre F rempli de ^{199}Hg qui absorbe dans le spectre excitateur toutes les fréquences susceptibles d'induire des transitions réelles, on constate que le signal de modulation ne disparaît pas : on a annulé $1/T_p$ mais non $\Delta E'$.

Cette propriété se révèle très commode pour l'étude de la relaxation thermique. Supposons en effet qu'on coupe rapidement et simultanément le faisceau de pompage 1 et la radiofréquence. L'amplitude du signal de modulation s'amortit alors avec une constante de temps τ_2. La théorie et l'expérience montrent ([5]) que si le faisceau 2 induit des transitions réelles ($1/T_p \neq 0$), $1/\tau_2$ dépend linéairement de l'intensité I de ce faisceau, la valeur de $1/\tau_2$ extrapolée à $I = 0$ étant égale à l'inverse $1/\theta_2$ du temps de relaxation transversal thermique. Si le faisceau 2 est tel qu'il n'induise plus de transitions réelles, $1/\tau_2$ ne dépend plus de I et est égal à $1/\theta_2$. Une *seule mesure* de temps d'amortissement suffit pour déterminer θ_2. Ceci apparaît clairement sur la figure 3. La variation de $1/\tau_2$ avec I a été étudiée dans trois cas différents : *a*. L_2 est une lampe à ^{204}Hg. Les raies excitatrices et les raies d'absorption se recouvrent : $1/T_p \neq 0$;

$1/\tau_2$ dépend de I de façon sensible; *b*. L_2 est une lampe à ^{201}Hg filtrée par un filtre à ^{199}Hg; l'effet de I est considérablement réduit, mais pas complètement nul, car le filtre n'est pas parfait; *c*. L_2 est une lampe à ^{202}Hg : $1/T_p$ est nul et $1/\tau_2$ ne dépend plus de I. Toutes ces courbes s'extrapolent à la même valeur $1/\theta_2$ pour I nul.

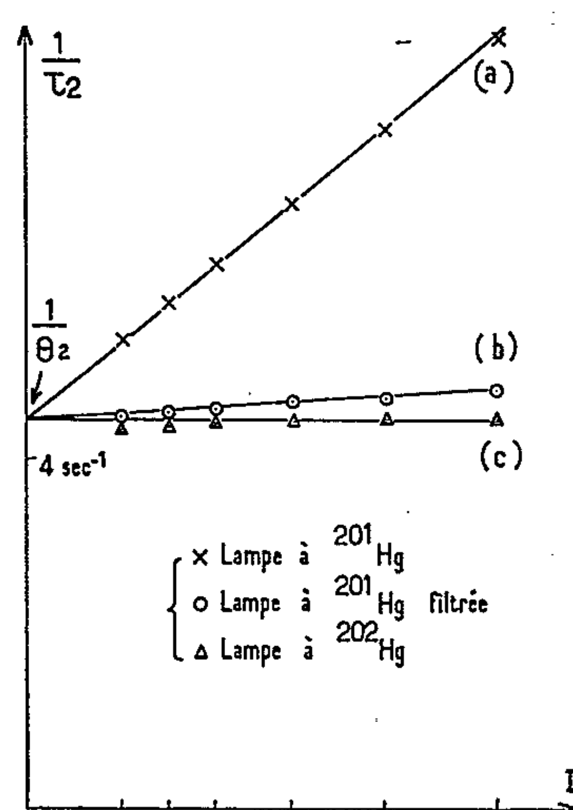


Fig. 3.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) A. KASTLER, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 953; W. OPECHOWSKI, *Rev. Mod. Phys.* 25, 1953, p. 264.

(2) J. M. DANIELS et H. WESEMEYER, *Canad. J. Phys.*, 36, 1958, p. 405; *Z. Phys.*, 152, 1958, p. 591.

(3) A. GOZZINI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1905.

(4) H. G. DEHMELT, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1924; W. E. BELL et A. L. BLOOM, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1559.

(5) C. COHEN-TANNOUDJI, *Thèse*, Paris, 1962 (*Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 423 et 469).

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure*
24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Pouvoir réflecteur et émission photoélectrique de monocristaux de sulfure de cadmium hexagonal.* Note (*) de Mme **Sonja Robin-Kandare**, MM. **Jean Robin** et **François de Chelle**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie le pouvoir réflecteur des monocristaux de CdS, taillés parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique. On observe une différence assez importante entre les deux spectres de pouvoir réflecteur. L'émission photoélectrique est la même pour les deux orientations cristallines; la courbe du rendement quantique présente un léger changement de pente vers 12,2 eV.

De nombreux travaux ont été faits sur le pouvoir réflecteur et l'absorption des monocristaux de CdS, au voisinage du bord d'absorption [(1) à (6)], mais il n'existe, à notre connaissance, qu'un seul travail très récent sur le pouvoir réflecteur comprenant un domaine important des transitions interbandes (7). Les résultats de ce dernier travail sont donnés en valeurs relatives de pouvoir réflecteur dans le domaine entre 4 et 9,5 eV. L'auteur ne précise pas l'orientation cristallographique des monocristaux utilisés.

Nous avons effectué des mesures de pouvoir réflecteur sur des monocristaux de CdS, taillés parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique. L'orientation était vérifiée en lumière polarisée. Après un léger polissage optique, le contrôle de l'état de surface, par diffraction électronique en réflexion, montrait que la profondeur de la couche rendue amorphe par ce polissage était très faible.

Le pouvoir réflecteur de CdS a été étudié, comme précédemment celui de ZnS (8), à l'aide d'un dispositif décrit séparément (9). La figure 1 A représente le pouvoir réflecteur des monocristaux de CdS, taillés perpendiculairement à l'axe optique (CdS $\perp$), et la figure 1 B celui des monocristaux, taillés parallèlement à l'axe optique (CdS //). Sur les deux courbes, on observe trois groupes de discontinuités : le premier au voisinage de 5 eV, le deuxième entre 7 et 8 eV et le troisième vers 9,5 eV.

La première discontinuité est composée, pour CdS $\perp$, d'un maximum très prononcé à 5,1 eV, suivi d'un épaulement au voisinage de 6 eV alors que, pour CdS //, elle présente deux maximums bien séparés à 4,75 et 5,4 eV; l'épaulement vers 6 eV est moins prononcé pour CdS // que pour CdS $\perp$.

Le deuxième groupe de discontinuités est plus complexe : il comprend, pour les deux orientations, quatre maximums dont les intensités sont différentes. Pour CdS $\perp$ le premier maximum, à 7,1 eV, apparaît assez prononcé; il est suivi de trois maximums, ayant à peu près même intensité que le premier, situés à 7,65, 7,9 et 8,1 eV. Pour CdS //, le maximum à 7,1 eV

est très faible, tandis que le triple maximum, vers 8 eV, ressemble à celui observé pour CdS ⊥.

La troisième discontinuité, située vers 9,5 eV, dans les deux cas, se compose de deux maximums; la distance entre ces maximums est approximativement la même (0,4 eV), mais la position des maximums pour CdS // se trouve déplacée de 0,15 eV vers les grandes énergies par rapport à celle des maximums observés avec CdS ⊥. Il semble aussi qu'il existe, sur la courbe du pouvoir réflecteur des CdS //, un faible maximum vers 11,2 eV.

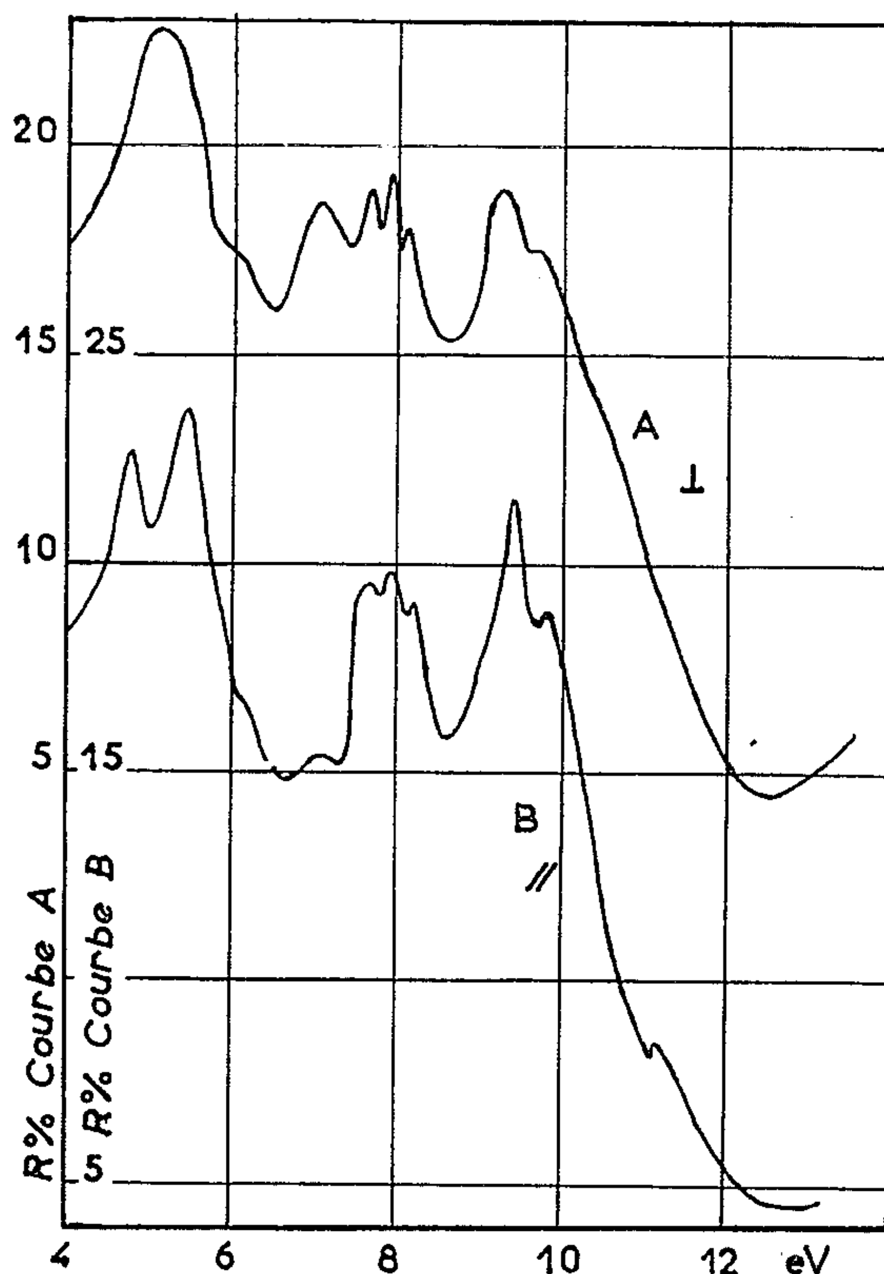


Fig. 1.

Le tableau (*fig.* 2) résume les positions des discontinuités de pouvoir réflecteur pour les deux orientations.

Nos résultats se raccordent, vers les faibles énergies, avec ceux de Brodin [6], qui a étudié le pouvoir réflecteur des monocristaux de CdS // et CdS ⊥, entre 2,4 et 4,4 eV.

En comparant nos résultats avec ceux de Cardona [7], on constate que ses résultats concordent mieux avec nos résultats obtenus pour CdS // qu'avec ceux obtenus pour CdS ⊥, mais il semble que la précision de ses mesures soit trop faible pour pouvoir mettre en évidence la structure fine du spectre de réflexion.

Le double maximum de pouvoir réflecteur, observé sur des couches minces évaporées ([2]), conduit à penser, par comparaison avec nos résultats sur les monocristaux, que les couches étudiées sont orientées avec l'axe optique parallèle au support.

L'interprétation théorique des transitions optiques, dans les semi-conducteurs du type würtzite et particulièrement dans le CdS, a été faite par Balkanski ([4]) et Cardona ([7]). La bande de valence est constituée par les niveaux 3 p et 3 s du soufre, la bande de conduction par la bande 5 s du cadmium. Les niveaux atomiques 3 p donnent dans le cristal deux bandes : 3 p_x, p_y et 3 p_z, les niveaux 3 p_z correspondant à une énergie plus grande que les niveaux 3 p_x, p_y.

	CdS ⊥	CdS //
I	5,1 6,0	4,75 5,4 6,0
II	7,1 7,65 7,9 8,1	7,1 7,65 7,9 8,1
III	9,25 9,65	9,4 9,8 11,2

Fig. 2.

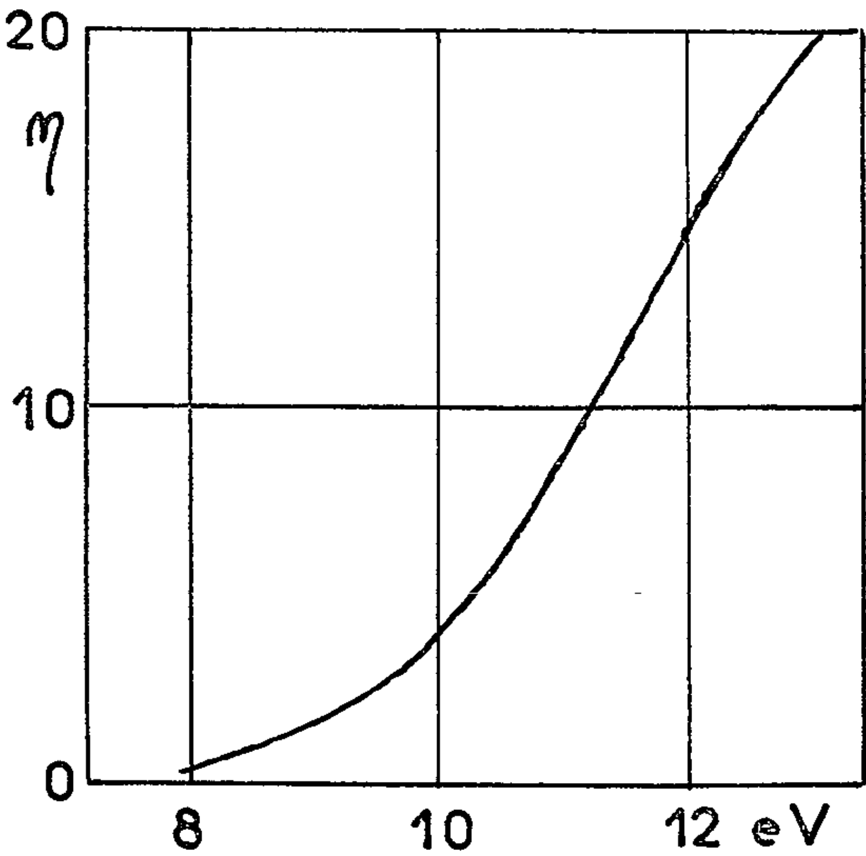


Fig. 3.

On peut donc attribuer : le premier groupe de discontinuités aux transitions entre la bande de valence 3 p_x, p_y et la bande de conduction 5 s, le deuxième groupe aux transitions 3 $p_z \rightarrow 5\ s$, et le troisième groupe aux transitions 3 $s \rightarrow 5\ s$; la structure fine de chacune des discontinuités indique que la structure de la bande de conduction et probablement aussi de la bande de valence est assez complexe.

Les pertes caractéristiques des électrons, observées à 5,5 eV par Pradal et Gout ([10]) pour CdS, sont dues aux interactions individuelles photon-électron, provoquant des transitions optiques de la bande de valence supérieure 3 p_x, p_y dans la bande de conduction.

L'émission photoélectrique des monocristaux de CdS a été mesurée pour les deux orientations cristallographiques, mais sans pouvoir mettre en évidence une différence dans le rendement quantique. La figure 3 montre le rendement quantique η en fonction de l'énergie pour des énergies supérieures à 7,5 eV. Comme dans le cas du sulfure de zinc ([8]), on observe une augmentation du rendement quantique, lorsque l'énergie des photons

croît, avec cependant un léger changement de pente de la courbe, au-delà de 12,2 eV, dans le domaine où le pouvoir réflecteur diminue fortement et où l'on peut situer la limite entre le domaine des transitions optiques et le domaine des transitions internes.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) D. DUTTON, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 785.
(2) M. BALKANSKI et R. D. WALDRON, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 123.
(3) D. G. THOMAS et J. J. HOPFIELD, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 573.
(4) M. BALKANSKI et J. DES CLOIZEAUX, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 61.
(5) M. ONUKI et S. KUBO, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 1962, p. 1516.
(6) M. S. BRODIN, *Soviet. Phys. Solid State*, 2, 1961, p. 1926.
(7) M. CARDONA, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 1068.
(8) S. ROBIN-KANDARE, J. ROBIN et F. DE CHELLE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 107.
(9) S. ROBIN-KANDARE et J. ROBIN, *J. Phys. Rad.*, 1963 (sous presse).
(10) F. PRADAL et C. GOUT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2687.

(Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences, Dakar, République du Sénégal.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure magnétique de* β-$FeNaO_2$. *Raffinement des paramètres atomiques.* Note (*) de MM. **Félix Bertaut**, **Alain Delapalme** et **Gérard Bassi**, transmise par M. Louis Néel.

Dans β-$FeNaO_2$ orthorhombique ($a_0 = 5{,}672$; $b_0 = 7{,}136$; $c_0 = 5{,}377$ Å; groupe P *na*), tout atome Fe a quatre voisins proches Fe à spins antiparallèles. L'axe d'antiferromagnétisme est *Oz*. Un faible ferromagnétisme lui est associé selon O*y*. Le raffinement des paramètres confirme le voisinage tétraédrique de Na, proposé par Bertaut et Blum.

Dans cette Note, nous étudions la structure magnétique de la forme orthorhombique [1] non centrée (groupe P *na*) ou forme β de $FeNaO_2$. Nous affinons ensuite les paramètres de position provisoires donnés dans la référence [1].

Des diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés à l'ambiante et à 930°K, la température de Néel étant de 450°C environ [2]. La figure 1 montre un extrait des diagrammes.

Les paramètres de la maille à l'ambiante sont contrôlés aux rayons X : $a_0 = 5{,}672$; $b_0 = 7{,}136$; $c_0 = 5{,}377$ Å. A la température de 930°K, on mesure sur le diagramme de diffraction neutronique $a = 5{,}67$; $b = 7{,}30$ et $c = 5{,}43$ Å.

Toutes les raies, magnétiques et nucléaires, s'indexent dans la maille chimique, ce qui implique que la périodicité vectorielle de la configuration des spins doit s'identifier avec la périodicité cristallographique. Numérotons alors les atomes de Fe de 1 à 4 dans l'ordre suivant de leurs coordonnées : $x, y, 0$; $\bar{x}, \bar{y}, 1/2$; $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2$; $1/2 + x, 1/2 - y, 0$.

On peut alors caractériser les configurations possibles des spins $\mathbf{S}_j$ ($j = 1, \ldots, 4$) par les quatre vecteurs **F**, **G**, **C**, **A** suivants, combinaisons linéaires des spins, qui forment une base de représentations irréductibles

$$\mathbf{F} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4,$$
$$\mathbf{G} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4.$$
$$\mathbf{C} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4,$$
$$\mathbf{A} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4.$$

Par exemple, la configuration $(+ + + +)$ maximalise **F** et annulle tout autre vecteur, la configuration $(+ - + -)$ maximalise **G**, etc. Le tableau résume les propriétés de transformation des composantes des quatre vecteurs. Les vecteurs qui se trouvent sur une même ligne appartiennent à une même représentation Γ_j ($j = 1, 2, 3, 4$). Dans l'approximation d'un hamiltonien d'ordre 2 dans les spins, seules les composantes des vecteurs appartenant à une même représentation peuvent être couplées (par exemple, G_z et F_y).

L'examen de la structure fait apparaître comme probable le type antiferromagnétique **G** (+ — + —). En effet, chaque atome Fe_j a 4 voisins proches, dont 2 Fe_{j+1} et 2 Fe_{j-1}, liés par superéchange Fe-O-Fe :

$$d(Fe_3 - Fe_2) = 3{,}30\ \text{Å}, \qquad d(Fe_3 - Fe_4) = 3{,}34\ \text{Å}.$$

La récente découverte d'un faible ferromagnétisme (³) dans β-$FeNaO_2$ qui coexiste avec l'antiferromagnétisme jusqu'à la température de Néel, impose alors, selon le tableau, les possibilités suivantes, déjà mentionnées par Watanabe et Fukase : ou bien G_y est couplé avec F_z ou bien G_z est couplé avec F_y.

TABLEAU I.

Représentations dans Pna.

	x.	*y*.	*z*.
Γ_1	*G*	*A*	*C*
Γ_2	*A*	*G*	*F*
Γ_3	*C*	*F*	*G*
Γ_4	*F*	*C*	*A*

Les diagrammes de diffraction permettent d'éliminer les configurations **A** [absence de (001), pas de contribution magnétique aux raies (200), (201), (202)] et **C** [absence de (010); pas de contribution magnétique à la raie (021)]; **F** n'est pas observable par notre technique, car la compo-

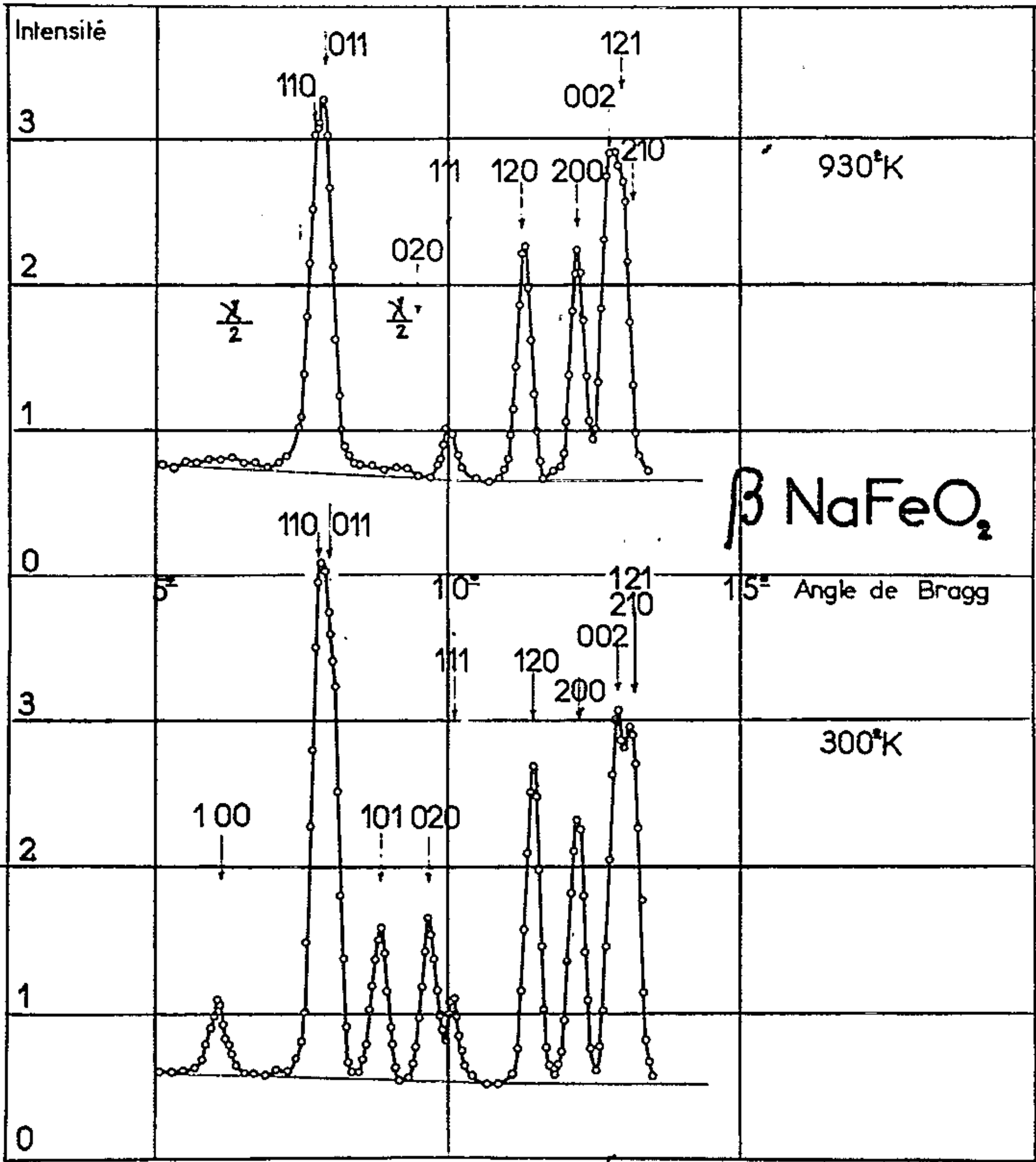


Fig. 1. — Diagramme de β-$FeNaO_2$ à 930 et à 300°K.

sante de spin ferromagnétique n'est que de l'ordre de 1 % de la composante antiferromagnétique. Finalement, l'existence des réflexions purement magnétiques (100) et (101) (défendues dans le groupe P *na*) et de la raie (020) d'origine magnétique, jointe à la connaissance des valeurs approchées des coordonnées de Fe ([1]), permet d'inférer que G_z est le mode antiferromagnétique dominant. On en conclut que le faible ferromagnétisme ([2]) doit être selon l'axe y. La figure 2 illustre la configuration antiferromagnétique (le faible ferromagnétisme n'y est pas représenté).

Du rapport des intensités purement magnétiques I (100)/I (101) on déduit une estimation précise du paramètre $x_{Fe} = 0{,}0614 \pm 0{,}0015$ qui

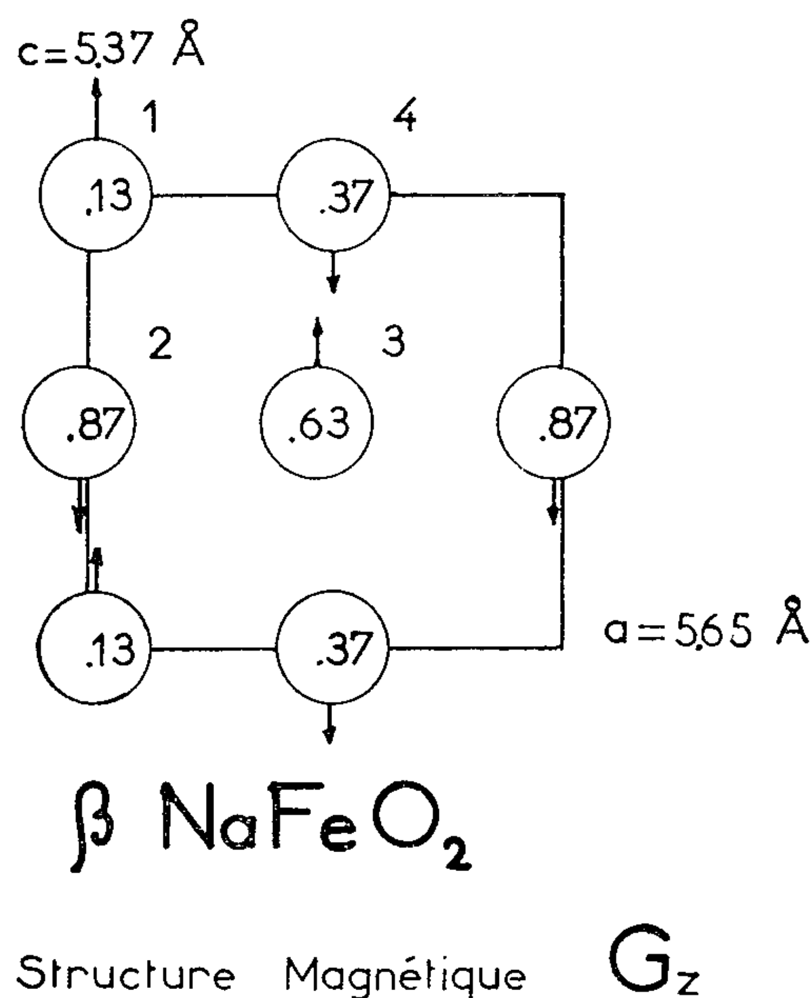


Fig. 2. — Configuration magnétique de β-$FeNaO_2$ en projection selon *b*. Les nombres sont les cotes *y*.

n'a pas varié sensiblement dans le raffinement ultérieur. Enfin, comparant les intensités des raies « magnétiques » (100), (101), (020) à celle de la raie nucléaire (200), on peut estimer la valeur du spin à $S\,(\mathrm{Fe}) = 2{,}1 \pm 0{,}1$ à l'ambiante [$S_{\text{théorique}}\,(Fe^{3+}) = 2{,}5$ à 0°K].

Pour affiner les paramètres de position ([1]), on a enregistré à l'ambiante un diagramme de poudres dans un récipient de vanadium jusqu'à $\Theta = 40°$. Cet intervalle angulaire a permis de tenir compte correctement des effets de la demi-longueur d'onde jusqu'à $\Theta = 20°$. Les intensités nucléaires sont alors évaluées en retranchant des intensités observées les intensités magnétiques calculées. Sept cycles de raffinement, effectués sur les intensités selon la méthode diagonale des moindres carrés, convergent vers les valeurs suivantes des coordonnées Fe (0,062; 0,130; 0), Na (0,416; 0,151; 0,489), O_I (0,043; 0,084; 0,339) et O_{II} (0,380; 0,153; —0,073). Toutes les positions sont en 4 *a* groupe P *na* — (C_{2v}^9). Les quatre dis-

tances Fe-O sont Fe-$2O_I$ = 1,85; Fe-O_{II} = 1,85; Fe-O_{II} = 1,90 Å. Les distances Na-O sont Na-O_I = 2,18; Na-O_I = 2,31; Na-O_{II} = 2,36 et Na-O_{II} = 2,48 Å. La distance de 2,18 Å est exceptionnellement courte. La coordination tétraédrique, proposée (1) pour Na est donc confirmée. On peut trouver toutefois un cinquième voisin de Na à la distance assez considérable de 3,025 Å. Notons que la plus courte distance Na-Na est de 3,16 Å.

Un Mémoire plus détaillé paraîtra ailleurs.

(*) Séance du 17 juin 1963.

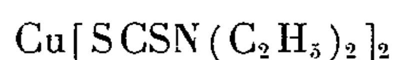
(1) F. BERTAUT et P. BLUM, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 429. Une erreur typographique y fait lire b_0 = 7,316 Å au lieu de b_0 = 7,136 Å. Le volume moléculaire V_β = 54,4 A^3 la densité D = 3,36 et les paramètres a_0 et c_0 sont corrects.

(2) H. WATANABE et F. FUKASE, *J. Phys. Soc.* (Japon), 16, 1961, p. 1181.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal* et *Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure du diéthyldithiocarbamate de cuivre.* Note (*) de Mlle **Renée Bally**, présentée par M. Jean Wyart.

Le diéthyldithiocarbamate de cuivre de formule chimique



$$Cu[SCSN(C_2H_5)_2]_2$$

cristallise dans le système monoclinique en aiguilles plates brunes. L'étude de sa structure cristalline est faite par diffraction des rayons X sur cristal unique à la chambre de Weissenberg. Une série de clichés des trois strates équatoriales et de huit strates relatives à l'axe b permet la détermination du groupe spatial $P\,2_1/c$, la mesure des paramètres ($a = 9{,}90$ Å, $b = 10{,}61$ Å, $c = 16{,}59$ Å, $\beta = 114^o$) et des intensités par comparaison visuelle. La densité mesurée (1,56) impose 4 molécules par maille.

L'étude a été commencée à deux dimensions à l'aide des équateurs *hol* et *okl*. Les positions des atomes de cuivre puis celles des atomes de soufre ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd à partir des diagrammes de Patterson correspondants. Des calculs de facteurs de structure et de densité électronique $\rho\,(x, z)$ et $\rho\,(y, z)$ au photosommateur n'ont pas permis de déterminer avec précision les positions des atomes légers de carbone et d'azote; leurs pics sont très faibles par rapport à ceux des atomes lourds. L'étude a été continuée à trois dimensions par des sections de Fourier qui ont fait apparaître des pics correspondant à la plupart des atomes légers. Les derniers atomes ont été obtenus en menant de front une deuxième série de sections de Fourier, des projections de Fourier *xoz* et *yoz* sans la contribution des atomes lourds et des séries-différences.

Après plusieurs affinements par la méthode des moindres carrés sur machine I. B. M. 704, les positions atomiques sont les suivantes :

	x	y	z		x	y	z
Cu.......	0,310	0,531	0,435		-	-	-
S_1........	0,295	0,561	0,294	S_2.......	0,424	0,334	0,472
S_3........	0,167	0,711	0,389	S_4.......	0,255	0,467	0,551
N_1.......	0,125	0,767	0,225	N_2.......	0,362	0,240	0,604
C_1.......	0,189	0,685	0,291	C_2.......	0,347	0,329	0,551
C_3.......	0,149	0,745	0,143	C_4.......	0,283	0,234	0,664
C_5.......	0,024	0,657	0,075	C_6.......	0,399	0,280	0,759
C_7.......	0,035	0,870	0,226	C_8.......	0,451	0,127	0,604
C_9.......	0,136	0,987	0,265	C_{10}......	0,369	0,017	0,549

R est arrivé à 0,20 pour l'ensemble des facteurs de structure et à 0,16 pour ceux de l'équateur *hol*.

Le but principal du travail entrepris est la recherche de la configuration cuivre-soufre. D'après ces résultats, dans ce complexe, le cuivre est au sommet d'une pyramide dont la base est formée par les quatre atomes de soufre de la molécule.

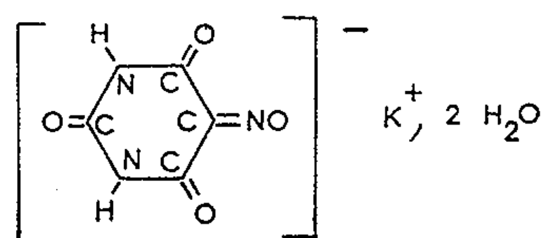
Un parachèvement sera effectué pour préciser davantage les longueurs de liaisons.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(*Laboratoire de l'I.R.Ch.A.*, 12, *quai Henri-IV, Paris*, 4e.)

RADIOCRISTALLOCHIMIE. — *Les violurates alcalins : structure du violurate dihydraté de potassium.* Note (*) de M. **Hugues Gillier**, présentée par M. Paul Pascal.

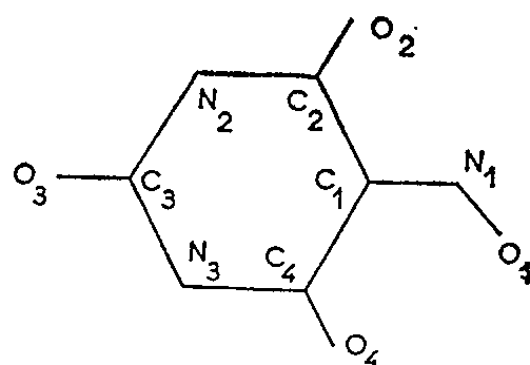
Une ébauche de la structure du violurate dihydraté de potassium



a été publiée dans une Note précédente ([1]). Rappelons que la maille cristalline possède la symétrie du groupe spatial P $2_1/a$, ses paramètres ayant pour valeur :

$$a = 6,47 \pm 0,02\ \text{Å}; \quad b = 11,93 \pm 0,03\ \text{Å}; \quad c = 11,39 \pm 0,03\ \text{Å};$$
$$\beta = 107°30'; \quad V = 838,5\ \text{Å}^3; \quad Z = 4.$$

En utilisant les facteurs de structure obtenus avec la radiation du cuivre (Cu K_α = 1,542 Å) cinq cycles de calcul sur ordinateur I. B. M. 704 (programme NYXR 2) ont permis de préciser les coordonnées et le facteur de température individuel de chaque atome supposé isotrope. En adoptant le numérotage conventionnel ci-dessous et en désignant par $(H_2O)_1$ et $(H_2O)_2$ les deux molécules d'eau indépendantes de la maille,



les coordonnées, en fraction de maille, et les facteurs de température B (en $Å^2$) des atomes contenus dans l'unité asymétrique, hydrogènes ont été exclus, rapportés dans le tableau I.

Compte tenu des facteurs de structure non observés (soit au total 1780 données indépendantes), le rapport

$$R = \frac{\sum |F_0 - F_c|}{\sum |F_0|}$$

prend la valeur de 0,18 au dernier cycle de calcul. La précision sur les distances interatomiques a été calculée par la méthode de Booth. Elle donne une erreur moyenne de 0,02 Å pour les liaisons entre atomes de carbone, d'azote ou d'oxygène, et de 0,01 Å pour les liaisons ion potassium-atomes d'oxygène.

TABLEAU I.

(Entre parenthèses et sous chaque coordonnée est inscrite sa déviation standard.)

	x.	y.	z.	B.
K^+	0,2670	0,9956	0,1542	2,0
	(0,0005)	(0,0003)	(0,0003)	
O_1	0,1462	0,2236	0,1431	2,6
	(0,0011)	(0,0006)	(0,0006)	
N_1	0,1575	0,3116	0,2057	1,9
	(0,0012)	(0,0007)	(0,0007)	
C_1	0,1988	0,3026	0,3277	1,7
	(0,0014)	(0,0008)	(0,0008)	
C_2	0,2099	0,4092	0,3913	1,6
	(0,0014)	(0,0008)	(0,0008)	
O_2	0,1825	0,5017	0,3399	2,0
	(0,0011)	(0,0006)	(0,0006)	
N_2	0,2538	0,4053	0,5167	2,0
	(0,0012)	(0,0007)	(0,0007)	
C_3	0,2728	0,3099	0,5870	1,7
	(0,0014)	(0,0008)	(0,0008)	
O_3	0,2986	0,3149	0,6957	2,5
	(0,0011)	(0,0006)	(0,0006)	
N_3	0,2607	0,2107	0,5235	1,8
	(0,0012)	(0,0007)	(0,0007)	
C_4	0,2237	0,1994	0,3991	1,6
	(0,0014)	(0,0008)	(0,0008)	
O_4	0,2215	0,1053	0,3561	2,0
	(0,0011)	(0,0006)	(0,0006)	
$(H_2O)_1$	0,4973	0,8197	0,0940	3,2
	(0,0011)	(0,0006)	(0,0006)	
$(H_2O)_2$	0,1784	0,0193	0,9059	3,3
	(0,0011)	(0,0006)	(0,0006)	

Discussion de la structure. — L'ion potassium est lié à sept atomes d'oxygène. Trois relèvent des molécules d'eau : une du type $(H_2O)_1$ située à 2,78 Å et deux du type $(H_2O)_2$ situées à 2,73 et 2,76 Å. Les quatre autres appartiennent à trois parties organiques; les atomes d'oxygène O_1 de la fonction oxime (2,82 Å) et O_4 d'une fonction cétonique (2,74 Å) dépendent d'une même molécule, les atomes cétoniques O_2 (2,88 Å) et O_3 (2,86 Å) de deux autres (*fig.* 1).

Les valeurs des liaisons et des angles dans la partie organique de la molécule font l'objet des figures 2 et 3. Notons que, si les distances entre les atomes de carbone et d'oxygène des groupes C=O semblent caractériser une double liaison, toutes les autres sont comprises entre les valeurs

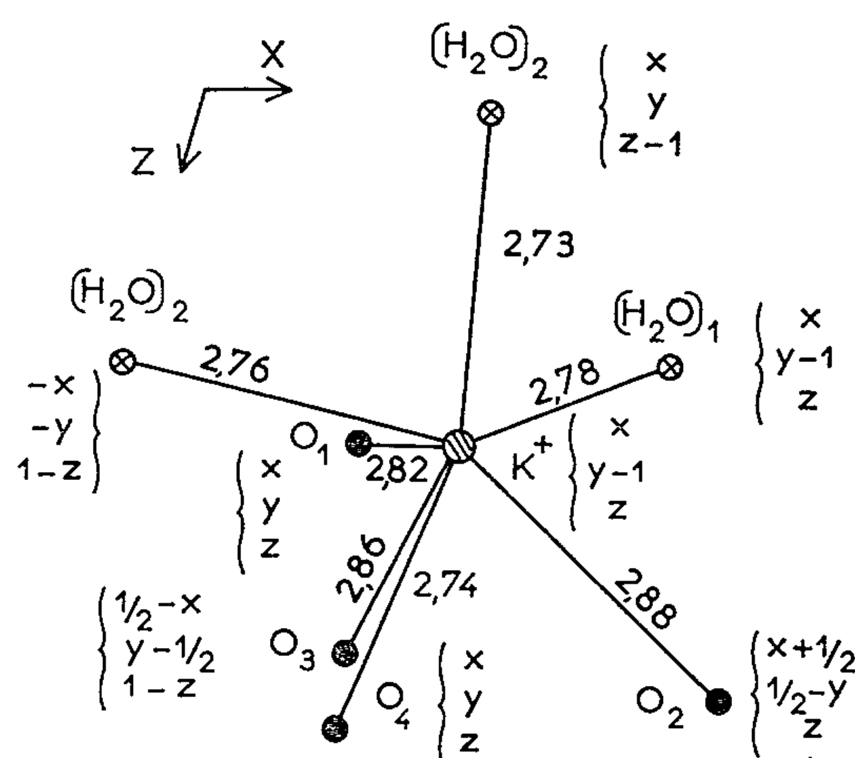


Fig. 1.

admises par Pauling pour les simples et doubles liaisons. Les distances des différents atomes au plan moyen du cycle hexagonal calculé par la méthode des moindres carrés, montrent que les azotes N_2 (0,024 Å), N_1 (0,028 Å) et surtout les atomes d'oxygène O_2 (0,070 Å), O_3 (0,052Å) et O_4 (0,040 Å) s'écartent de ce plan.

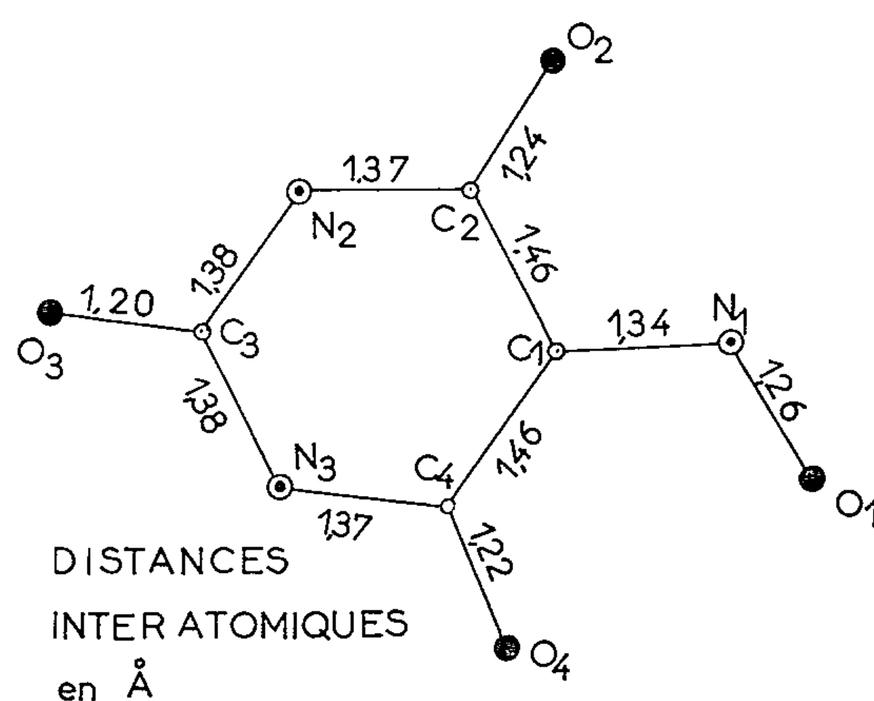


Fig. 2.

La présence, dans ce composé chimique, d'atomes d'oxygène, de groupes imines et de molécules d'eau favorise la formation de nombreux ponts hydrogène (*fig.* 4). Ils lient deux à deux les parties organiques déduites l'une de l'autre par opération de symétrie autour de l'axe binaire hélicoïdal,

les molécules d'eau du type $(H_2O)_1$ et $(H_2O)_2$ et, enfin, ces dernières aux atomes d'oxygène O_1, O_2 et O_3 de la molécule. Remarquons que la liaison de 3,19 Å entre la molécule d'eau du type $(H_2O)_2$ et l'oxygène cétonique O_2 est très longue.

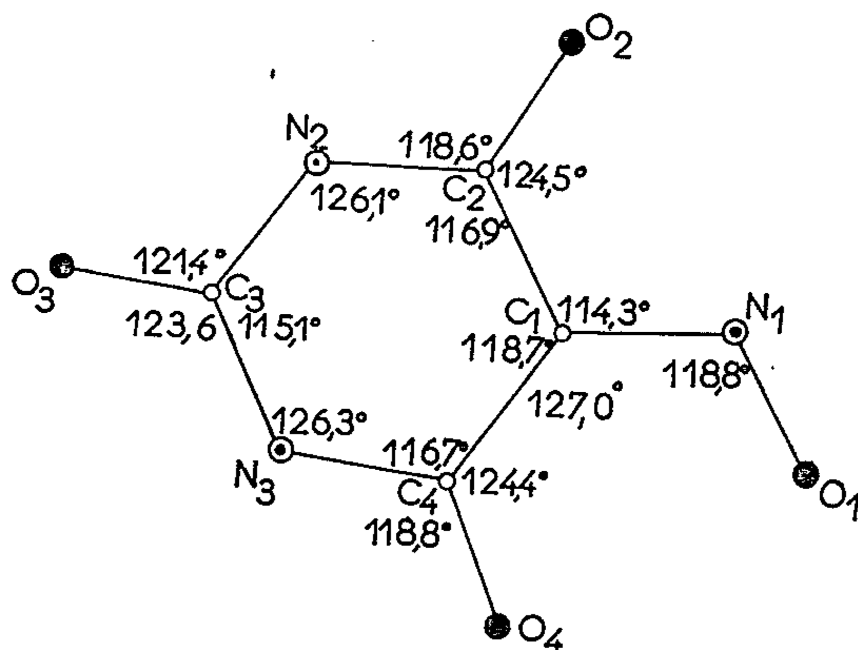


Fig. 3.

Les résultats seront comparés ultérieurement à une forme anhydre du violurate de potassium dont l'étude structurale est en cours.

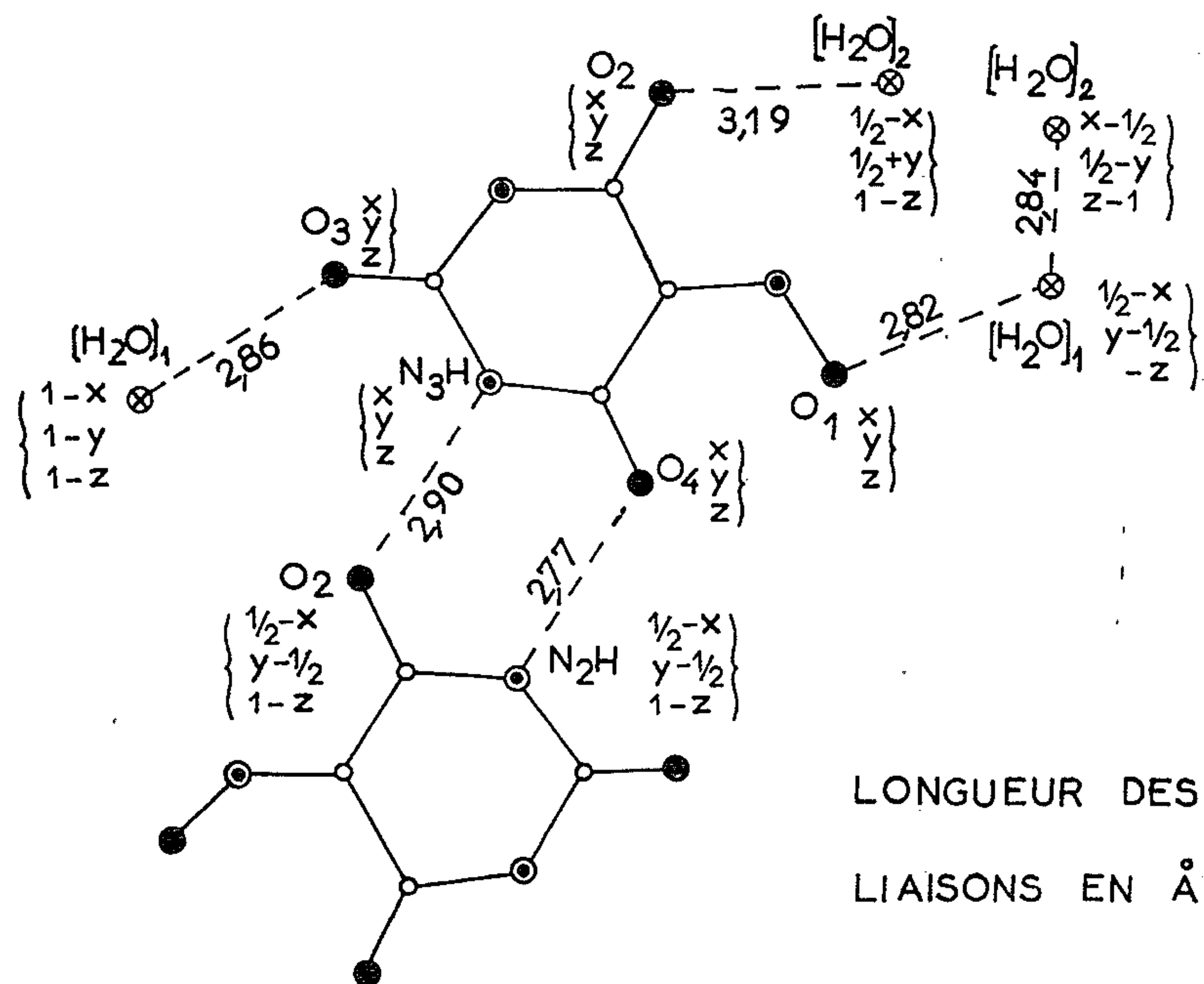


Fig. 4.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 237.

(Laboratoire de Cristallochimie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Effets magnétoélectriques et thermomagnétiques dans les semi-conducteurs du groupe* D_{4h}. Note (*) de Mlle **Nicole Sexer**, présentée par M. Jean Wyart.

Le calcul des effets magnétoélectriques et thermomagnétiques dans les semi-conducteurs du groupe ponctuel D_{4h} est fait en vue d'obtenir des renseignements sur la structure de bande et le temps de relaxation des porteurs dans des cristaux appartenant à ce groupe.

Hypothèses :

— Les surfaces d'énergie constante sont représentées par un modèle à V vallées ellipsoïdales distinctes (au plus 16).

— Le temps de relaxation τ des porteurs ne dépend que de l'énergie.

— Les transitions intervallées sont négligeables.

Dans ces conditions, nous savons ([1]) que le courant $\vec{j}$ pour une vallée est

$$\vec{j} = ne^2\langle\tau\rangle\vec{\vec{A}}\,\vec{E} + n\langle\tau^2\rangle\frac{e^3}{Pc}\left(\vec{\vec{A}}^{-1}\vec{H}\wedge\vec{E}\right) + n\frac{\langle\tau^3\rangle}{c^2}e^4\left[\frac{1}{P}\left(\vec{H}.\vec{E}\right).\vec{H} - \omega_c^2\vec{\vec{A}}\,\vec{E}\right] \quad \text{(en C. G. S.)};$$

$\vec{E}$, $\vec{H}$, champs électrique et magnétique appliqués (nous supposerons H faible);

n, nombre d'électrons dans la vallée considérée;

A, matrice définissant l'ellipsoïde des inverses de masses effectives dans les axes du cristal;

P, déterminant A^{-1}.

$$\omega_c^2 = \frac{1}{P}\left(\vec{H}.\vec{\vec{A}}^{-1}\vec{H}\right),$$

$$\langle\tau^n\rangle = \frac{\displaystyle\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}}f'(\varepsilon)\,\tau^n(\varepsilon)\,d\varepsilon}{\displaystyle\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}}f'(\varepsilon)\,d\varepsilon};$$

ε, énergie des porteurs; $f(\varepsilon)$, fonction de Fermi-Dirac; e, charge de l'électron; c, vitesse de la lumière.

Le courant $\vec{J}$ cherché, s'obtient en faisant la somme des contributions des différentes vallées.

Nous considérons le groupe des symétries correspondant à D_{4h} et soit σ_i une opération du groupe,

$$\vec{J} = ne^2\langle\tau\rangle\sum_{i=1}^{16}\sigma_i^{-1}\vec{\vec{A}}\sigma_i\vec{E} + \frac{ne^3}{c}\langle\tau^2\rangle\frac{1}{P}\left\{\sum_i\sigma_i^{-1}\vec{\vec{A}}\sigma_i\vec{H}\right\}\wedge\vec{E} + n\frac{\langle\tau^3\rangle e^4}{c^2}\sum_{i=1}^{16}\left[\frac{1}{P}\vec{H}.\left(\vec{H}.\vec{E}\right) - \left(\sigma_i\vec{H}.\vec{\vec{A}}^{-1}\sigma_i\vec{H}\right)\sigma_i^{-1}\vec{\vec{A}}\sigma_i\right].\vec{E}.$$

Pour avoir les coefficients de magnétorésistance, il suffit d'inverser cette formule. En effet, ces coefficients sont définis par

$$E_i = \rho_{ij} J_j + \rho_{ije} J_j H_e + \rho_{ijmn} J_j H_m H_n.$$

Nous obtenons, tout calcul fait, pour les différents coefficients, les expressions suivantes :

$$\left\{\begin{array}{l} \rho_{11} = \rho_{22} = [8ne^2 \langle\tau\rangle (A_{11} + A_{22})]^{-1}, \\ \rho_{33} = [16\, ne^2 \langle\tau\rangle A_{33}]^{-1}, \\ \rho_{ij} = 0 \quad \text{pour} \quad i \neq j; \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} \rho_{iii} = 0, \\ \rho_{123} = -\rho_{213} = -\dfrac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^2} \dfrac{1}{4Pcne} \dfrac{B_{33}}{(A_{11} + A_{22})^2}, \\ \rho_{132} = -\rho_{312} = -\rho_{231} = \rho_{321} = -\dfrac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^2} \dfrac{1}{16Pcne} \dfrac{(B_{11} + B_{22})}{A_{33}(A_{11} + A_{22})}. \end{array}\right.$$

La matrice B est inverse de A :

$$\left\{\begin{array}{l} \rho_{1111} = \rho_{2222} = \dfrac{-1}{4nPc^2} \dfrac{\langle\tau^3\rangle}{\langle\tau\rangle^2} \dfrac{1}{(A_{11} + A_{22})^2} \left(1 - \dfrac{A_{11}B_{11} + A_{22}B_{22}}{2}\right), \\ \rho_{1122} = \rho_{2211} = \dfrac{1}{4nPc^2} \dfrac{\langle\tau^3\rangle}{\langle\tau\rangle^2} \left(\dfrac{A_{11}B_{22} + A_{22}B_{11}}{2}\right) - \dfrac{1}{8ne^2P^2c^2} \dfrac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^3} \dfrac{(B_{11} + B_{22})^2}{2A_{33}(A_{11} + A_{22})^2}, \\ \rho_{1133} = \rho_{2233} = \dfrac{1}{4nPc^2} \dfrac{\langle\tau^3\rangle}{\langle\tau\rangle^2} \dfrac{B_{33}}{2} - \dfrac{1}{8ne^2P^2c^2} \dfrac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^3} \dfrac{A_{33}^2}{8B_{33}^3}, \\ \rho_{3333} = \dfrac{-1}{4nPc^2} \dfrac{\langle\tau^3\rangle}{\langle\tau\rangle^2} \dfrac{1}{4A_{33}} \left(\dfrac{1 - A_{33}B_{33}}{2}\right), \\ \rho_{3311} = \rho_{3322} = \dfrac{1}{4nPc^2} \dfrac{\langle\tau^3\rangle}{\langle\tau\rangle^2} \left(\dfrac{B_{11} + B_{22}}{A_{33}}\right) - \dfrac{1}{16neP^2c^2} \dfrac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^3} \dfrac{(B_{11} + B_{22})^2}{(A_{11} + A_{22})A_{33}^2}, \\ \rho_{2323} = \dfrac{-1}{8nPc^2} \dfrac{B_{33}}{A_{11} + A_{22}} - \dfrac{-1}{8ne^2P^2c^2} \dfrac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^3} \dfrac{(B_{11} + B_{22})B_{33}}{(A_{11} + A_{22})^2 A_{33}}, \\ \rho_{1212} = \dfrac{-1}{8nPc^2} \dfrac{1 - 2A_{12}B_{12}}{(A_{11} + A_{22})A_{33}} - \dfrac{1}{8ne^2P^2c^2} \dfrac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^3} \dfrac{(B_{11} + B_{22})^2}{(A_{11} + A_{22})^2 A_{33}}, \end{array}\right.$$

tous les autres ρ_{ijkl} sont égaux à zéro.

D'une manière analogue, nous avons fait le calcul des effets thermomagnétiques. Le flux d'énergie $\vec{W}$ pour une vallée est [1]

$$W = nkT\left(e\left\langle\frac{\tau\varepsilon}{kT}\right\rangle \vec{\vec{A}}\,\vec{E} + e^2\left\langle\frac{\tau^2\varepsilon}{kT}\right\rangle \frac{1}{P}\vec{\vec{A}}^{-1}\,\vec{H} \wedge \vec{E} + e^3\left\langle\frac{\tau^3\varepsilon}{kT}\right\rangle\left[\frac{1}{P}(\vec{H}.\vec{E})\vec{H} - \omega_c^2 \vec{\vec{A}}\,\vec{E}\right]\right).$$

Après sommation sur toutes les vallées, on obtient $\vec{W} = \vec{\vec{K}}(H)\vec{E}$, comme nous avons obtenu $\vec{J} = \vec{\vec{\sigma}}(H)\vec{E}$.

Le pouvoir thermoélectrique est donné par

$$\vec{\vec{Q}}(\vec{H}) = -\frac{\vec{\vec{\sigma}}^{-1}(\vec{H})\vec{\vec{K}}(-\vec{H})}{T} + \frac{\mu}{eT},$$

où μ est le potentiel chimique et k la constante de Boltzmann.

Nous obtenons, par exemple, à l'ordre zéro en H :

$$Q_{\circ} = -\frac{k}{e}\frac{\left\langle\frac{\tau\varepsilon}{kT}\right\rangle}{\langle\tau\rangle} + \frac{\mu}{eT}.$$

Le pouvoir thermoélectrique est isotrope.

Ces calculs doivent permettre à partir des mesures des coefficients ρ_{ijlm} et Q_{ijl} de déterminer la structure de bande et le mode de diffusion des porteurs dans l'arséniure de cadmium, semi-conducteur appartenant au groupe d'espace D_{4h}^{15}.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) L. GODEFROY et J. TAVERNIER, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 249 et 545.

(*Laboratoire Central des Industries Électriques, Fontenay-aux-Roses.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Détermination des constantes de temps de scintillateurs.* Note (*) de MM. **Gérard Pfeffer, Hans Lami, Gilbert Laustriat** et **André Coche**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

On décrit un dispositif de détermination des constantes de temps des scintillateurs dont la fluorescence est excitée, soit par particules nucléaires, soit par rayonnement ultraviolet. On donne les valeurs des constantes de temps de quelques solutés et l'on considère plus en détails le cas de la solution toluène-diphényloxazole.

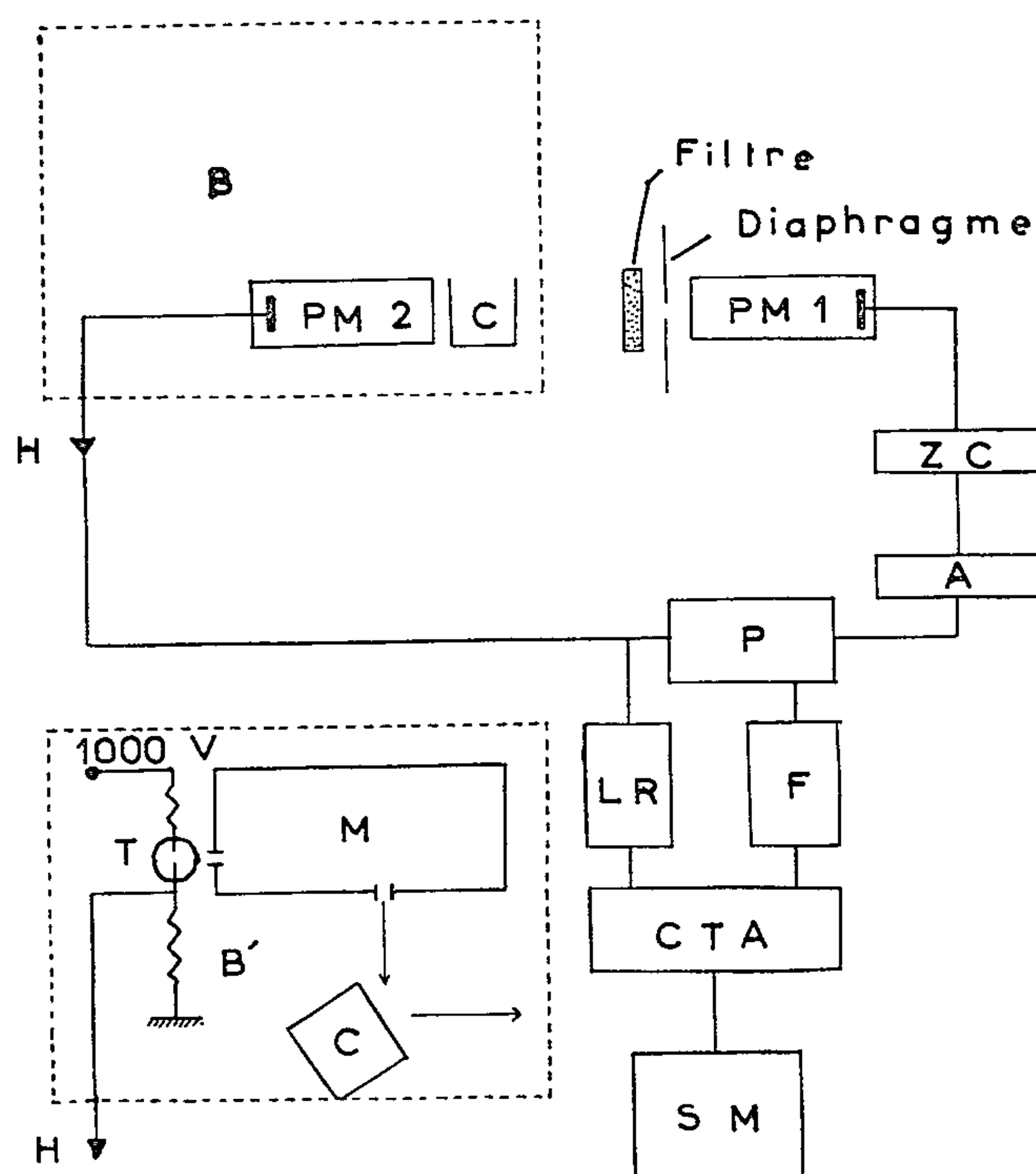
Dans le cadre d'une étude sur les scintillateurs, nous avons réalisé un montage permettant de déterminer les constantes de temps d'émission de fluorescence comprises entre 0,5 et plusieurs dizaines de nanosecondes. La méthode utilisée consiste à tracer l'histogramme des intervalles de temps entre l'instant auquel se produit l'excitation et celui d'émission d'un seul photon de la scintillation. Cette technique, dite du « photoélectron unique » qui donne la possibilité de reproduire les formes d'impulsions lumineuses brèves, a été utilisée par Bollinger [1] et Koechlin [2] en vue d'obtenir les constantes de temps de scintillateurs excités par des particules nucléaires.

Le schéma de principe du montage est représenté sur la figure 1. Le dispositif B (ou B′) permet d'exciter par particules (ou par éclairs lumineux) le scintillateur liquide contenu dans une cuve de quartz (C), en donnant une impulsion électrique synchrone de l'excitation. Entre le scintillateur et le photomultiplicateur (PM 1) (Radiotechnique 56 UVP) sont disposés un filtre optique et un diaphragme qui réduit suffisamment le flux lumineux pour qu'un seul photoélectron soit produit par scintillation. Le signal anodique est mis en forme par différentiation à l'aide d'une ligne à retard court-circuitée (ZC); l'instant auquel l'impulsion résultante passe par le niveau zéro (« zero-crossing ») permet de localiser dans le temps la position du barycentre de l'impulsion anodique, quelle que soit la hauteur de cette dernière. Après amplification (A), on sépare les impulsions dues aux photoélectrons uniques de celles du bruit de fond du photomultiplicateur à l'aide d'un circuit porte rapide (P), dont l'ouverture est commandée par le signal synchrone de l'excitation. Les impulsions de sortie, convenablement amplifiées, et mises en forme (F), sont appliquées à l'entrée d'un convertisseur temps-amplitude (CTA). Ce dernier, de résolution intrinsèque 3.10^{-11} s, ne comporte pas de ligne à retard de mise en forme et donne ainsi une réponse linéaire dans un intervalle de plusieurs dizaines de nanosecondes. La courbe de répartition des hauteurs d'impulsions obtenue grâce au sélecteur multicanaux

(SM) reproduit la forme du signal lumineux à analyser et permet de déduire la constante de temps (dans le cas où il y a plusieurs composantes, on procède par décomposition).

Dans le cas d'une excitation par particules nucléaires, la partie B du montage est constituée par la source radioactive, le scintillateur et un deuxième photomultiplicateur (PM 2) qui fournit une impulsion anodique synchrone de l'excitation.

Dans le cas d'une excitation par photons ultraviolets, on utilise le dispositif B' : le flux lumineux est issu d'un monochromateur (M) à l'entrée



LR = Ligne à retard calibrée.
Fig. 1.

duquel se trouve un tube à décharge (T) dans l'hydrogène, monté en oscillateur de relaxation, qui produit un éclair bref ainsi qu'une impulsion électrique utilisée comme signal synchrone ([3]). Par un choix convenable de la longueur d'onde λ, on peut exciter séparément les différents constituants du scintillateur (solvant et solutés). Il est ainsi possible de déterminer directement les durées de vie des molécules excitées.

Pour illustrer les possibilités de la méthode, nous indiquerons ici quelques résultats obtenus avec des scintillateurs liquides excités par un rayonnement ultraviolet.

Le tableau I donne les constantes de temps τ de décroissance de la fluorescence de quelques solutés en solution dans le toluène (1 g/l) et

en présence d'air. Les valeurs obtenues sont très voisines de celles indiquées par d'autres auteurs [PPO : Berlman (4); TP, PBD, DPH : Koechlin (5)].

	Solutés excités directement.				
	PPO.	TP.	PBD.	α-NPO.	DPH.
τ (ns)	1,6	2,4	1,7	2,6	3,6

PPO, diphényl-2.5-oxazole; TP, *p*-terphényle; PBD, phényl-2 biphényl-5 oxadiazole; α-NPO, phényl-2 α-naphtyl-5 oxazole; DPH, diphénylhexatriène.

L'influence de la concentration du soluté sur les constantes de temps est mise en évidence, dans le cas du système toluène-PPO (en présence d'air), sur la figure 2. La courbe I, obtenue en excitant le soluté

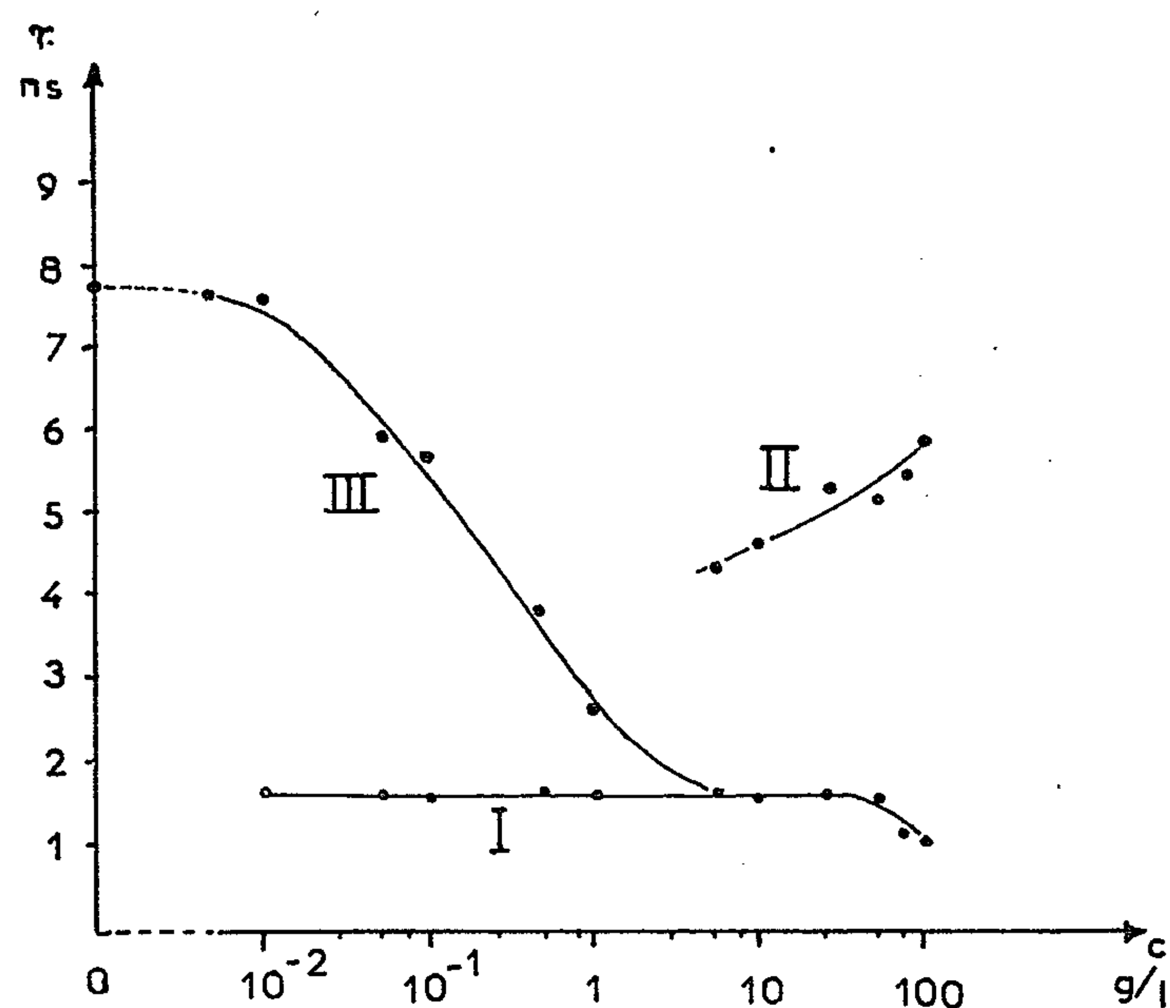


Fig. 2.

(λ = 310 mμ), montre que la vie moyenne de l'état excité du soluté est pratiquement indépendante de la concentration tant que cette dernière est inférieure à 5 g/l environ. Au-delà de cette teneur, apparaît nettement une seconde composante plus lente (courbe III), attribuée à la formation, déjà observée, de dimères transitoires excités (« excimères »); l'intensité relative et la constante de temps de cette composante augmentent avec la concentration. Dans ce même domaine, la constante rapide diminue par suite d'un processus de coupure. Lorsqu'on excite le solvant (λ = 260 mμ), l'émission de fluorescence est consécutive au transfert d'énergie solvant-soluté (courbe III). On constate que la durée de ce transfert diminue quand la concentration augmente (ce qui est l'indice d'un processus non radiatif); au-delà de 5 g/l, le transfert est quasi-

instantané et l'on obtient, pour les constantes de temps, des valeurs identiques à celles trouvées lorsqu'on excite directement le soluté.

En conclusion, l'appareil mis au point présente l'avantage de permettre la détermination des constantes de temps de l'émission de fluorescence excitée, soit par des particules nucléaires, soit par un rayonnement ultraviolet. Une discussion détaillée du mécanisme des scintillateurs, incluant des données expérimentales plus complètes fournies par ce dispositif, sera donnée prochainement.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) L. M. Bollinger et G. E. Thomas, *Rev. Sc. Instr.*, 32, 1961, p. 1044.
(2) Y. Koechlin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 391; *Thèse*, Paris, 1961.
(3) G. Pfeffer, H. Lami, G. Laustriat et A. Coche, *Nucl. Instr. Meth.*, 23 1963, p. 74.
(4) O. J. Steingraber et I. B. Berlman, *Rev. Sc. Instr.*, 34, 1963, p. 524.
(5) Y. Koechlin, A. Raviart et M. Furst, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1096.

(*Département de Chimie nucléaire,
Centre de Recherches nucléaires, Strasbourg-Cronenbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique de l'état triplet des acides aminés aromatiques.* Note (*) de MM. **Marius Ptak** et **Pierre Douzou**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre la possibilité d'enregistrer la résonance magnétique de l'état triplet de trois acides aminés. On met en évidence un phénomène de photosensibilisation des alcools utilisés comme solvants.

L'étude de l'état triplet se fait généralement par voie optique : spectrométrie d'émission (luminescence) ou d'absorption (photolyse par éclairs). Ce n'est qu'en 1958, que Hutchison et Mangum [1] ont montré qu'il était effectivement possible d'étudier cet état qui est paramagnétique ($S = 1$) par résonance paramagnétique électronique (RPE).

Van der Waals et de Groot [2] ayant montré ensuite qu'il était plus commode d'obtenir une résonance magnétique pour la transition « interdite » $\Delta m = 2$, la méthode se développe maintenant rapidement.

Nous l'avons utilisée pour l'étude des états optiquement excités des acides aminés aromatiques : tryptophane, phénylalanine et tyrosine.

Conditions expérimentales. — Les acides aminés chromatographiquement purs sont dissous dans des solvants organiques, purifiés, dégazés, et qui donnent des verres transparents à la température de l'azote liquide. Le spectromètre utilisé est un spectromètre Varian 4502-02 comportant une cavité permettant l'irradiation à basse température. La source lumineuse est une lampe Osram HBO 200, utilisée sans filtre.

Résultats. — *a.* Nous avons d'abord enregistré la raie de résonance du triplet de l'indole, puis celle du tryptophane. Il est possible de faire une cinétique de désactivation lorsqu'on cesse l'excitation optique.

b. Nous avons ensuite étudié les acides aminés à noyau benzénique : phénylalanine, tyrosine.

Smaller a détecté récemment [3] la résonance magnétique du triplet du benzène. Sur un certain nombre d'échantillons en solution alcoolique (benzène, toluène, phénol) nous avons nous aussi observé des signaux peu intenses correspondant à une transition $\Delta m = 2$. Précisons cependant que les conditions expérimentales sont alors beaucoup plus sévères que dans le cas précédent. Dans le cas des acides aminés, les signaux sont plus intenses et l'on peut faire également une cinétique.

c. Smaller a montré [4] la sensibilisation du méthanol par l'indole sous irradiation ultraviolette. Pour des concentrations suffisantes (10^{-2}M) on obtient un effet analogue avec les acides aminés : il y a un transfert d'énergie sur le solvant et production de radicaux libres à basse température. Avec nos conditions d'irradiation, les solvants seuls ne donnent que des concentrations de radicaux très faibles alors que les solutions présentent des spectres de résonance très intenses ($g \simeq 2$) dont la structure

est caractéristique des radicaux produits à partir des alcools (CH_3, CH_2OH, CHO).

La détection de configurations radiculaires de faible énergie comme nous l'avions proposée dans une Note précédente ([5]) sera donc particulièrement délicate : le spectre du solvant pouvant déformer où même masquer le spectre intrinsèque de soluté. Un contrôle extrêmement sévère des différents facteurs qui interviennent (concentration, nature du solvant,

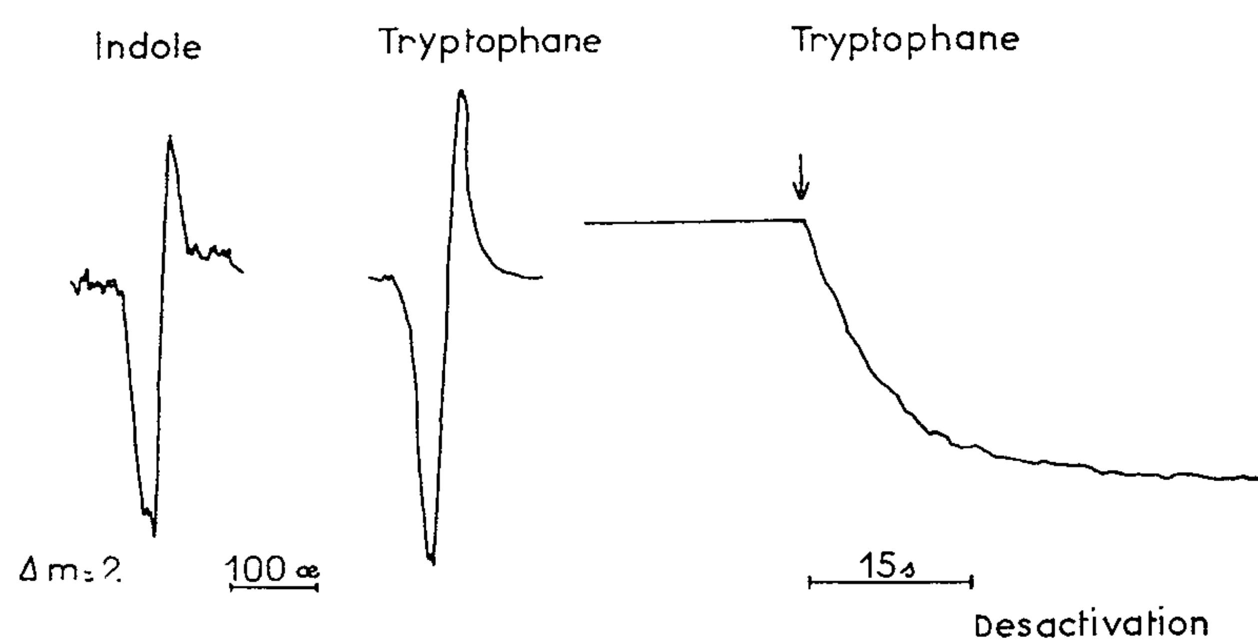


Fig. 1. — Triplets de l'indole et du tryptophane dans le méthanol à la température de l'azote liquide.

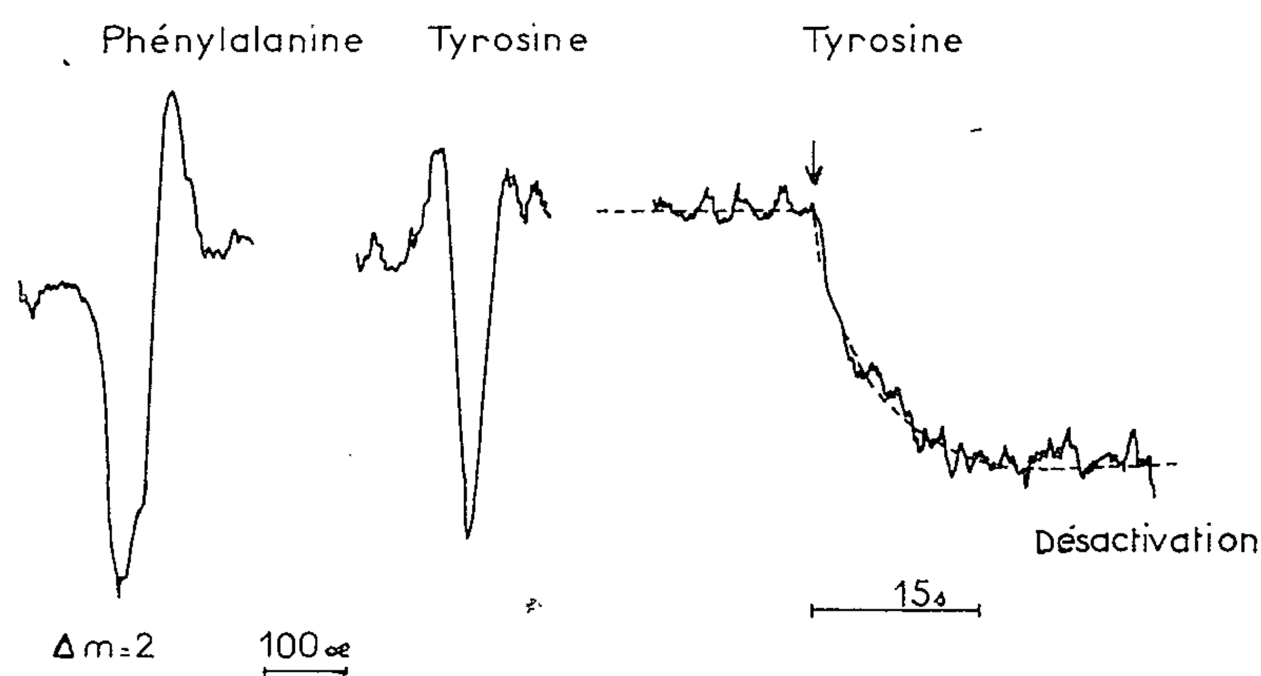


Fig. 2. — Triplets de la phenylalanine et de la tyrosine dans l'éthanol à la température de l'azote liquide.

température, vitesse d'apparition des divers radicaux, transfert d'énergie) est nécessaire.

Rappelons que, pour ces mêmes composés, nous avons observé ([6]) l'apparition d'un signal de RPE après l'irradiation à basse température de poudres microcristallines.

Conclusion. — *a.* Le signal de RPE observé pour $\Delta m = 2$ est spécifique de l'état triplet (S = 1). Ses caractéristiques (forme, position, cinétique) sont étroitement liées à la structure électronique de la molécule excitée.

Le calcul de l'hamiltonien du spin nous apportera des précisions sur cette structure.

b. La méthode magnétique permet de retrouver et de vérifier les résultats obtenus par voie optique. Son amélioration (en particulier par monochromatisation de l'excitation et enregistrement simultané de la résonance magnétique et de l'émission lumineuse) permettra de compléter ces résultats et de tracer un schéma plus satisfaisant des propriétés quantiques de ces molécules.

c. Le phénomène de photosensibilisation décrit ici (et qui a d'ailleurs lieu avec un grand nombre d'autres composés organiques en solution alcoolique) montre l'intérêt de la RPE dans l'étude des transferts de l'énergie.

Dans le cas présent, l'interprétation ne peut guère faire appel à un transfert d'excitation étant donné la position respective des niveaux d'excitation des molécules de soluté et du solvant. Il est plus commode d'envisager un transfert électronique avec formation de radicaux secondaires dans les alcools.

Il est cependant possible d'étudier le transfert triplet-triplet, nous avons reproduit, en effet, en RPE l'expérience de Terenin et Ermolaev [7] sur le transfert d'énergie entre la benzophénone et le naphtalène et qui était alors détecté par phosphorescence.

Des expérimentations en cours nous permettront de préciser ces différents points, en particulier dans le cas des formes radicalaires intermédiaires, et plus spécialement pour les molécules d'intérêt biologique.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) C. A. HUTCHISON et B. W. MANGUM, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 952.
(2) J. H. VAN DER WAALS et M. I. DE GROOT, *Mol. Phys.*, 2, 1959, p. 333.
(3) B. SMALLER, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1578.
(4) B. SMALLER, *Nature*, 195, 1962, p. 593.
(5) P. DOUZOU et M. PTAK, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 516.
(6) P. DOUZOU et M. PTAK, *Nature*, 197, 1963, p. 1105.
(7) A. TERENIN et V. ERMOLAEV, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1956, p. 1042.

(*Laboratoire de Biophysique du Muséum national d'Histoire naturelle,*
61, *rue Buffon, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Voltampérométrie du bismuth, du plomb et du cuivre à la microélectrode d'or.* Note (*) de MM. **Claude Pahler** et **Jean Byé**, présentée par M. Paul Pascal.

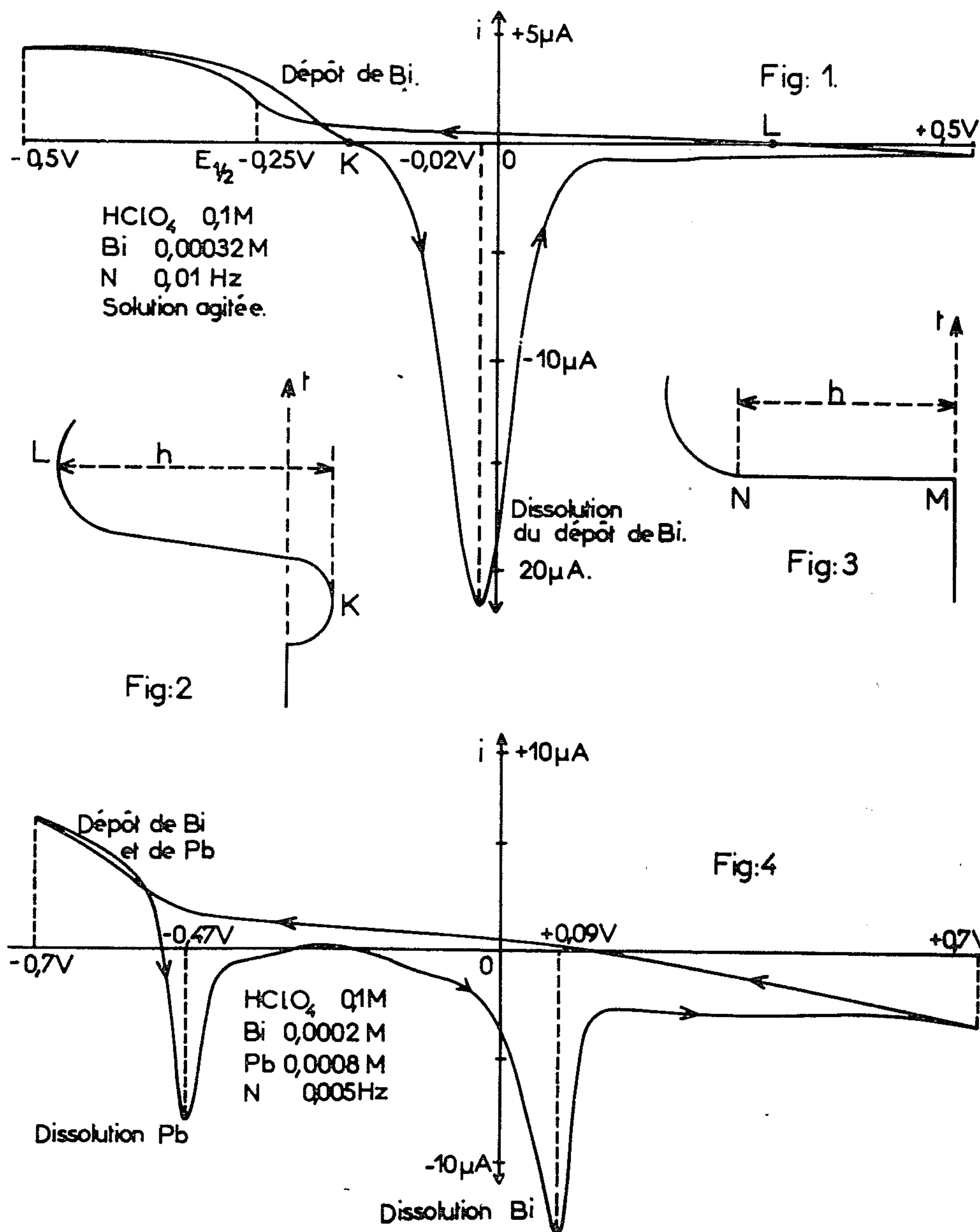
En milieu perchlorique 0,1 M, les vagues de réduction des ions Bi^{3+}, Pb^{2+} et Cu^{2+} interfèrent généralement avec la vague de réduction du proton. Par contre, le pic d'oxydation anodique du dépôt formé sur l'électrode permet le dosage de ces ions à l'état de traces et peut servir d'indicateur de fin de dosage dans diverses méthodes oscillographiques.

La cellule électrolytique comporte une contre-électrode de platine, de 20 cm^2 de surface, et une microélectrode d'or, d'environ 0,4 mm^2. L'électrode de référence, au calomel, est reliée à la cellule par un pont au nitrate de sodium gélifié, qui empêche la diffusion des ions Cl^- vers la cellule. Le potentiel de la microélectrode est imposé par un potentiostat commandé, soit par une tension fixe, soit par une tension alternative triangulaire fournie par un oscillateur T. B. F., dont la fréquence peut varier de 500 à 0,005 Hz. Au-dessous de 0,1 Hz, la courbe tension-courant est enregistrée au moyen d'un potentiomètre enregistreur double à suiveurs de spot. Au-dessus de 0,1 Hz, au moyen d'un oscillographe cathodique muni d'un appareil photographique. Au-dessus de 10 Hz, le même oscillographe permet l'observation permanente de la courbe tension-courant.

La figure 1 représente l'un des enregistrements. Les intensités augmentent avec la vitesse d'agitation. Mais, en veillant à la maintenir constante, nous avons obtenu des cycles reproductibles, et vérifié que la surface délimitée par le pic et sa base KL est sensiblement proportionnelle à la concentration de l'ion Bi^{3+}. Nous avons mesuré ces surfaces par intégration graphique; nous les avons également déterminées au moyen d'un circuit intégrateur résistance-capacité de constante de temps élevée (150 s). La figure 2 représente l'enregistrement, en fonction du temps, d'une tension proportionnelle à l'intégrale de la courbe précédente. La distance horizontale h du minimum K au maximum L est une mesure de la surface à déterminer.

Pour éviter les difficultés d'obtenir une agitation reproductible, et, en même temps, pour étendre les possibilités du procédé aux très faibles concentrations, nous avons adopté la technique imaginée par Kemula pour l'électrode de mercure à goutte pendante ([1]). Nous électrolysons d'abord à —0,5 V, sans agiter, pendant quelques minutes; puis, nous enregistrons la courbe tension-courant de —0,5 à +0,5 V. Ainsi, avec 5 mn d'électrolyse, une solution 10^{-5} M donne un pic d'importance comparable à celui représenté sur la figure 1. La distance h correspondante est sensiblement proportionnelle à la durée de l'électrolyse et à la concentration. Cette loi est mieux vérifiée si nous remplaçons le tracé du cycle par une oxydation anodique brutale et quasi instantanée du dépôt. Après une durée d'électrolyse

déterminée, nous faisons passer brusquement la tension de commande de — 0,5 à + 0,5 V. L'intégrateur nous donne l'enregistrement de la figure 3. C'est la distance h = MN qui est proportionnelle à la concentration de l'ion Bi^{3+} et à la durée de l'électrolyse. Nous avons obtenu des résultats analogues avec les ions Cu^{2+} et Pb^{2+}.



Si la solution renferme deux ions réductibles en dépôt métallique, nous observons deux pics de dissolution (*fig.* 4), alors que les paliers de réduction des deux ions ne se séparent qu'à des concentrations environ 10 fois plus élevées. L'intégration donne deux vagues successives dont les amplitudes

sont bien proportionnelles aux surfaces des pics correspondants, mais non aux concentrations des deux ions. Le potentiel de dissolution du dépôt de bismuth est plus positif qu'en l'absence de plomb.

APPLICATIONS POSSIBLES. — *a. Dosages coulombométriques.* — Nous avons, par exemple, dosé le cuivre dans des eaux distillées ou déminéralisées, à des teneurs de 0,3 à $1,6.10^{-6}$ et obtenu, à $0,1.10^{-6}$ près, les mêmes résultats que par un dosage spectrophotométrique à la dithizone.

b. Utilisation de l'oscillographe comme indicateur de fin de titrage. — A 50 Hz, les figures obtenues sont quelque peu différentes des figures 1 ou 4, notamment en raison de la capacité de la couche double. Toutefois, on y reconnaît bien les pics de dissolution, qui se détachent nettement pour des concentrations de l'ordre de 5.10^{-5} M. Nous avons ainsi dosé des phosphates par une solution titrée de perchlorate de bismuth. L'apparition du pic de dissolution du bismuth indique la fin de précipitation du phosphate $BiPO_4$. Ainsi, pour une même solution de phosphate, le dosage gravimétrique au pyrophosphate de magnésium nous a donné un titre de $0,0968 \pm 0,0002$ M, et le dosage oscillographique $0,0967 \pm 0,0003$ (moyenne de 10 déterminations).

c. Dosages coulombométriques en retour. — La méthode précédente ne convient pas aux solutions trop diluées, la précipitation devenant trop lente. Nous utilisons alors un excès de Bi^{3+} et déterminons cet excès par la surface du pic de dissolution. Nous avons ainsi obtenu, pour une solution 0,000968 M de phosphate, une concentration de $0,000952 \pm 0,000005$ (quatre déterminations).

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) W. KEMULA, *Advances in polarography*, 1, 1960, p. 105-143.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

MÉTALLURGIE. — *Purification du béryllium par fusion de zone.* Note (*) de MM. **Bernard Schaub** et **Gérard Cabane**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des barreaux de béryllium, obtenus par fusion sous ultra-vide par bombardement électronique de paillettes de béryllium électrolytique, ont été ensuite purifiés par fusion de zone flottante sous argon. On a ainsi obtenu des monocristaux présentant une grande ductilité, sur laquelle il semblerait que l'azote ait une influence prépondérante.

Le matériau de départ était constitué de paillettes déposées par électrolyse en bain de sels fondus. Deux compositions de bains ont été utilisées. Soit NaCl, $BeCl_2$ qui, par une électrolyse unique, donne ce que nous appellerons la qualité A ([1]) et qui, par une double électrolyse, fournit la qualité B. Soit KCl, LiCl, $BeCl_2$ qui, en une seule électrolyse, fournit la qualité C ([2]).

Les qualités B et C sont sensiblement analogues. Elles contiennent en moyenne 2 à 8.10^{-6} d'aluminium, $< 1.10^{-6}$ de cadmium, $< 5.10^{-6}$ de cobalt, $< 3.10^{-6}$ de chrome, 2 à 5.10^{-6} de cuivre, 5 à 20.10^{-6} de magnésium, et de 1 à 5.10^{-6} de manganèse. Leurs teneurs en fer et en nickel peuvent être assez variables mais toujours inférieures à 15.10^{-6} de chaque.

Quant à la qualité A, elle contient davantage de fer (20.10^{-6}), de manganèse (25.10^{-6}) et de nickel (10 à 40.10^{-6}).

Les paillettes, au préalable compactées, sont fondues sur la sole horizontale, en cuivre, d'un four à bombardement électronique. La sole se déplace lentement sous le faisceau d'électrons. Le vide en cours de fusion varie entre 10^{-6} et 10^{-7} mm de mercure.

La ligne I du tableau donne à titre d'exemple les teneurs moyennes en impuretés de six barreaux ainsi préparés à partir de la qualité B.

	I.	II.		I.	II.
Al......	5	$< 0,05$	Si......	–	–
Ca......	–	2	Ta......	$\geqq 4$	$< 0,01$
Co......	$< 0,1$	$< 0,01$	W......	0,1	$< 0,04$
Cr......	3	$< 0,03$	Zn......	–	1
Cu......	3	4	B.......	–	$< 0,01$
Fe......	15	10	F.......	–	0,1
K.......	–	1,5	P.......	–	0,01
Li......	–	0,15	O.......	30	5
Mg......	–	0,15	C.......	40	10
Mn.....	2	$< 0,02$			
Na......	1	$< 0,04$	N.......	30	$\leqq 2$ < 10 17 (**)
Ni......	15	80 2 (*)			

(*) Teneur en nickel à deux longueurs de zone fondue de la « tête ».
(**) Parfois < 2.

La pureté globale obtenue est moins bonne si l'on utilise la qualité A (en ce qui concerne évidemment le fer, le manganèse et le nickel) et légèrement améliorée si l'on utilise la qualité C.

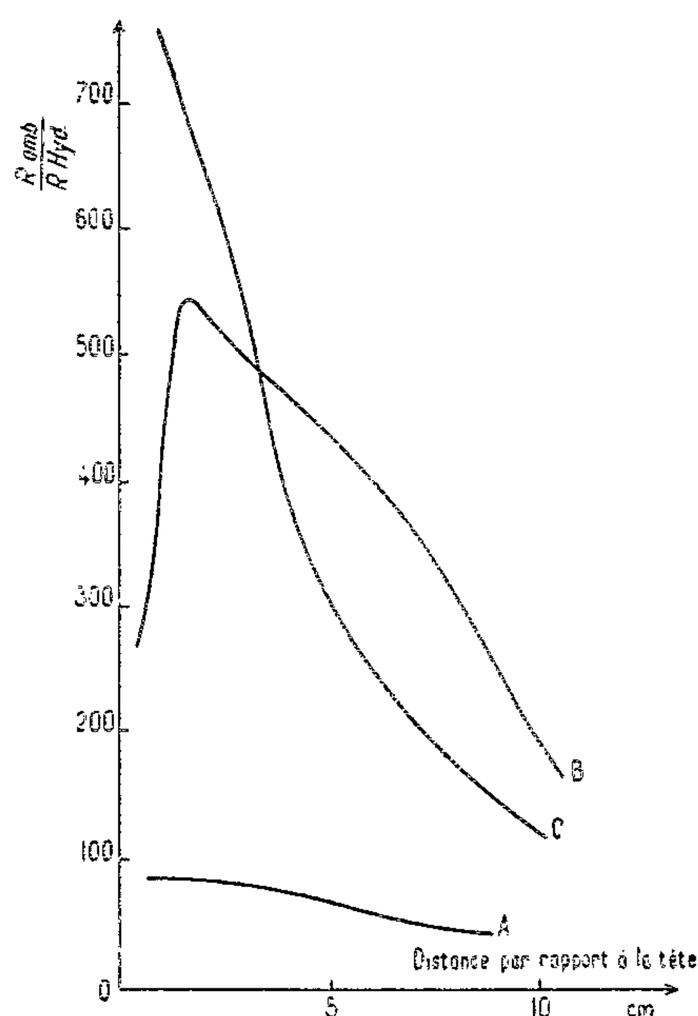


Fig. 1. — Rapport des résistances électriques à l'ambiante et à l'hydrogène liquide pour trois qualités de béryllium électroraffiné et purifié par fusion de zone.

Les dosages en Al, Co, Cr, Cu, Mn, Si, Ta, Na, W, Cl ont été effectués par irradiations aux neutrons thermiques. Ceux en oxygène, carbone et azote par réaction (γ, n) [3]. Le fer ainsi que parfois l'azote (pour les

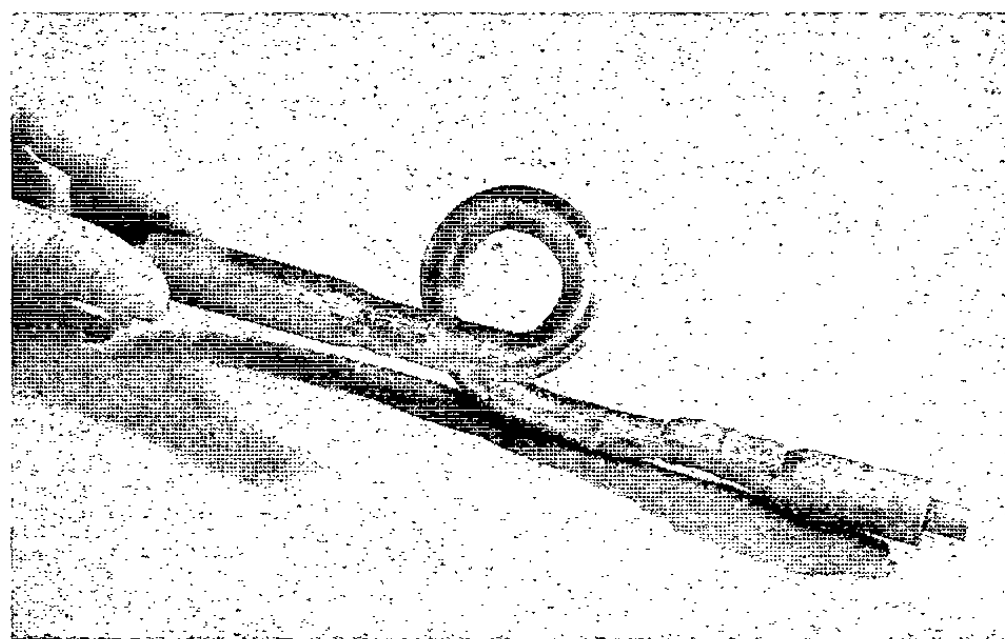


Fig. 2.

teneurs > à 10.10^{-6}) ont été dosés par voie chimique et le nickel par spectrographie d'émission. Le Mg, Ca, Li, Zn et K ont été dosés par spectrographie de masse [4].

Par suite de la présence de traces d'électrolyte et de gaz, les analyses de certaines impuretés sont souvent aléatoires dans les paillettes.

On a pu cependant se rendre compte que la fusion par bombardement électronique sous ultra-vide réduit considérablement les teneurs en Na, Mg, K, Ca, Cl, mais que les teneurs en Al, Cu, Mn, Fe et Ni restent stationnaires.

En résumé, cette opération a surtout l'avantage, à première vue, de fondre les paillettes d'électrolyse en réduisant au minimum leur contamination.

Après décapage fluorhydrique, la barre ainsi obtenue est purifiée par fusion de zone flottante. Le chauffage est assuré par induction haute fréquence. Le barreau est maintenu au centre d'un tube de quartz balayé par de l'argon purifié sur un four à vapeur de magnésium. L'efficacité de ce four est grande pour éliminer du circuit gazeux l'oxygène et peut-être aussi l'azote, par formation d'oxyde et de nitrure de magnésium ([5]). La teneur en oxygène de l'argon ainsi purifié est de l'ordre de $0,2.10^{-6}$ (mesure effectuée à la cellule de Hersch). La self de chauffage coulisse à l'extérieur du tube de quartz. Sa vitesse de déplacement, après essais préalables, a été fixée à 40 mm/h ([3]).

Dès la deuxième passe, il apparaît généralement un monocristal dont l'orientation spontanée est telle que l'axe du barreau est sensiblement à 75° de l'axe senaire du cristal.

Dans ces conditions, un essai de pliage du barreau entraîne principalement un glissement sur les plans de base. Ce pliage peut s'effectuer très facilement à la main et à la température ambiante dès la troisième passe.

On a pu ainsi plier un barreau de 14 mm de diamètre et 14 cm de long de façon à former une boucle de 40 mm de diamètre.

Ce résultat est acquis régulièrement dès la troisième passe de fusion de zone pratiquée sur des barreaux, obtenus par fusion par bombardement électronique de paillettes électrolytiques quelle que soit la qualité (A, B ou C) utilisée.

L'efficacité de la purification réalisée par la fusion de zone peut être appréciée d'après les teneurs indiquées sur la ligne II du tableau qui représente la composition moyenne (sur trois essais) en « tête », après six passes de fusion de zone sous argon purifié effectuées sur des barreaux eux-mêmes préparés par fusion par bombardement électronique sous ultra-vide de paillettes de la qualité B.

La teneur en oxygène est régulièrement abaissée tout au long du barreau, par ségrégation de l'oxyde. On constate l'efficacité de la fusion de zone pour abaisser les teneurs en Al, Mn, Co, Cr, Ta et C, impuretés qu'on retrouve fortement concentrées en « queue » ([3]). L'efficacité est moins bonne pour le fer, nulle pour le cuivre et inverse pour le nickel. Aussi pour

cette dernière impureté, a-t-on indiqué également la teneur à deux longueurs de zone fondue de la « tête ».

La purification a été de plus suivie par des mesures de résistivité électrique par une méthode d'induction [(6), (7)].

La figure montre l'évolution du rapport de la résistivité à la température ambiante, à la résistivité à la température de l'hydrogène liquide, tout au long de trois barreaux purifiés par six passes de fusion de zone après une première fusion par bombardement électronique d'une des trois qualités A, B ou C.

Les valeurs les plus élevées du rapport des résistivités sont généralement considérées comme l'indice d'une plus grande pureté.

Pour un de ces barreaux (B) la valeur maximale de ce rapport se situe à environ deux longueurs de zone fondue de la « tête ». Ceci est peut-être dû à la ségrégation du nickel en tête.

Le décalage entre les trois courbes implique des puretés différentes, ce qui n'est pas étonnant vu les compositions différentes des produits de départ.

Or le test de pliage a pu être effectué toujours aussi aisément sur ces trois barreaux de pureté globale différente, et de plus pour chaque barreau non pas uniquement dans la zone de plus haute pureté mais sur sa presque totalité (excepté pour la partie située deux longueurs de zone fondue avant la « queue »). On peut alors supposer que la facilité de glissement sur le plan de base n'est pas nécessairement liée à une plus grande pureté du métal. (Le fait que la présence de $80 . 10^{-6}$ de nickel dans la « tête » n'affecte pas le pliage est déjà intéressant.) Aussi avons-nous commencé à essayer de mettre en évidence le rôle particulier de quelques impuretés sur la ductilité du béryllium.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) VACHET, *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 3-2, session 22, 1960, p. 443.

(2) BOISDE, BROC, CHAUVIN, CORIOU, HURE et JARNY, *Contribution à l'étude de l'obtention de béryllium de haute pureté, par électroraffinage en bain de sels fondus* (*B. I. S. T.*, 62, juin 1962), Dunod, Paris.

(3) PETIT, SCHAUB et ENGELMANN, *Fusion de zone et analyse par activation du béryllium* (*B. I. S. T.*, 62, juin 1962); ALBERT, ENGELMANN, MAY et PETIT, *Comptes rendus*, 251, 1962, p. 119.

(4) BOURGUILLOT, STEPHANI et CORNU, *Analyse du béryllium par spectrographie de masse*, Rapport interne C. E. A., DPC.IS.SSM-CENG 63.148 JG.

(5) CHAZELET, *Purification de l'argon sur vapeur de magnésium*, Note interne C. E. A., DM.CS.CC.G. 1048.

(6) MARGOTIN et DURAND, *Mém. scient. Revue Métallurgie*, 4, 1962, p. 255.

(7) HILLAIRET et DELAPLACE, Rapport interne C. E. A., DM.SRMPC (sous presse).

POLAROGRAPHIE. — *Influence de l'acidité des cations ammonium et sulfonium α-carbonylés sur leur comportement polarographique et leurs spectres électroniques.* Note (*) de M. **Jean-Michel Savéant**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude polarographique et spectroscopique des sels de phénacylammonium et de phénacylsulfonium met en évidence leurs propriétés d'acides faibles. L'examen des spectres permet de préciser la nature de la réaction de neutralisation. L'apparition d'une vague en forme de maximum est étroitement liée à l'équilibre acido-basique.

Dans le cadre de l'étude physico-chimique des dérivés carbonylés α-substitués nous avons entrepris l'examen des propriétés polarographiques et des spectres d'absorption de divers sels d'ammonium, de sulfonium et de phosphonium possédant en α un groupement carbonyle. Une très récente publication [1] décrivant le comportement polarographique du perchlorate de méthylbutylphénacylsulfonium nous conduit à faire état des résultats que nous avons obtenus en étudiant une substance voisine, le bromure de diéthylphénacylsulfonium (I). A titre de comparaison nous décrirons les observations effectuées dans les mêmes conditions avec un sel d'ammonium analogue, le bromure de diméthylphénacylanilinium (II).

L'étude polarographique a été faite sous contrôle potentiostatique de l'électrode à goutte par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé. Les mesures ont été effectuées à 5°C dans des tampons Britton-Robinson de force ionique constante et élevée ($\mu = 1$), la concentration du dépolarisant étant 3.10^{-4} M, de manière à éliminer le maximum du premier ordre que produisent les corps étudiés, sans introduction de suppresseur de maximum.

Les deux sels considérés produisent deux vagues dont la première correspond à une réduction qui rompt la liaison C—N ou C—S, et la seconde à la réduction de l'acétophénone formée. La première vague est une vague de diffusion à deux électrons dont la hauteur reste constante de pH 0 à 8 pour (I) et, dans tout le domaine de pH pour (II). Les variations du potentiel de demi-vague avec le pH sont représentées sur la figure 1. Vers pH 8 pour (I) et pH 13 pour (II), en même temps que la première vague commence à décroître en intensité, il apparaît sur son palier un maximum arrondi suivi d'un minimum situé au-dessus du niveau du palier (*fig.* 2).

En milieu acide (pH 2), le potentiel de demi-vague dépend linéairement du pH à raison de 90 mV par unité pH pour (I), et 110 mV par unité pH pour (II). Si l'on admet que cette variation correspond à un gain d'un

proton pour un échange de deux électrons, la réaction de protonation précédant le transfert électronique, les valeurs correspondantes du coefficient de transfert sont respectivement $\alpha = 0{,}33$ et $0{,}27$. En fait, la théorie du transfert électronique lent ne rend probablement pas compte correctement des phénomènes observés, car l'adsorption joue sans doute un rôle dans la réduction. De pH 3 environ à pH 7 [pour (I)] et pH 12 [pour (II)], le potentiel de demi-vague ne dépend pas du pH. On peut admettre qu'il s'agit alors d'une réduction irréversible directe suivie du transfert d'un proton. Le passage du milieu acide au milieu basique devrait, dans ces conditions, conférer au courant un caractère cinétique. L'expérience montre qu'il n'en est rien, ce qui peut s'expliquer en attribuant un caractère de surface à la réaction de protonation ([2]).

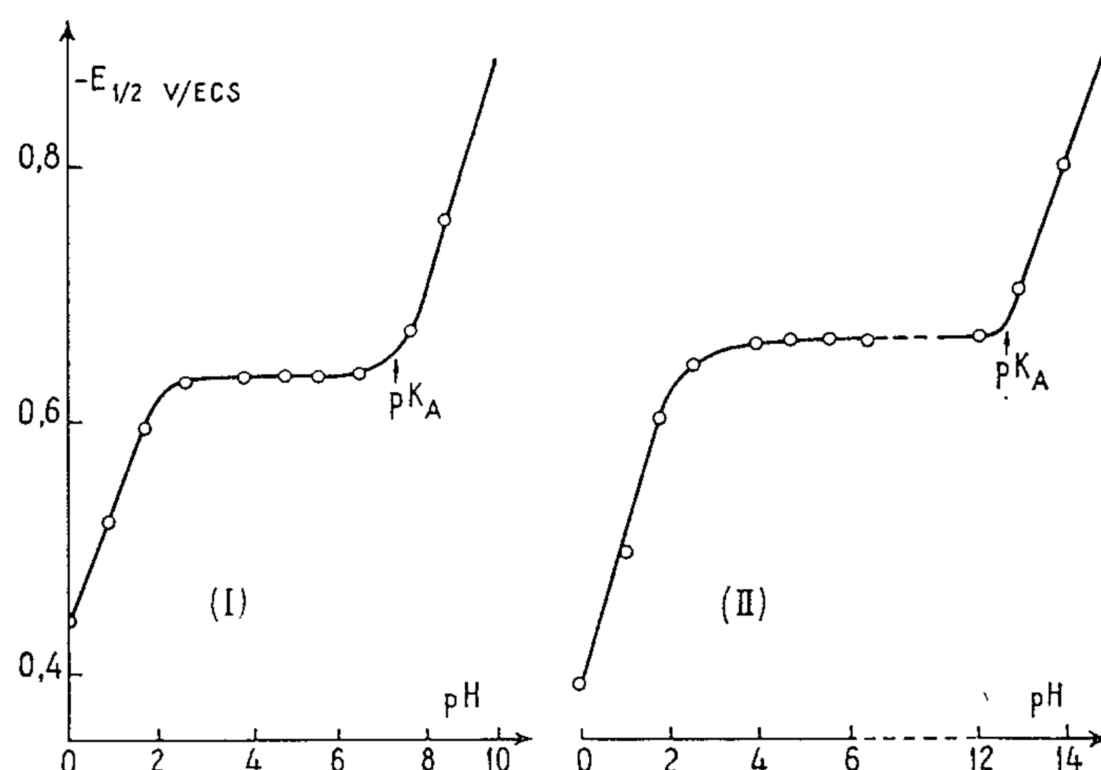


Fig. 1. — Variations du potentiel de demi-vague avec le pH.

(I) $C_6H_5—CO—CH_2—\overset{+}{S}(C_2H_5)_2$, Br^-;

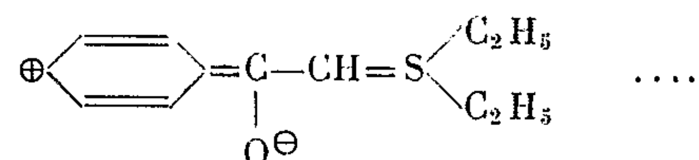
(II) $C_6H_5—CO—CH_2—\overset{+}{N}(CH_3)_2C_6H_5$, Br^-.

Au-delà de pH 7 [pour (I)] et de pH 12 [pour (II)], le potentiel de demi-vague varie de nouveau linéairement avec le pH, les pentes étant sensiblement égales à celles observées précédemment.

Par ailleurs, l'étude spectroscopique montre que la forme des spectres varie considérablement du milieu acide au milieu basique (tous les spectres passent par deux points isobestiques), mettant en évidence une réaction acido-basique dont nous avons vérifié la réversibilité. On en déduit la mesure des pK_A : pour (I), $pK_A = 7{,}5$ et, de manière plus approximative, pour (II), $pK_A = 13$. Les pK_A qu'on peut déterminer par voie polarographique (*fig.* 1) coïncident avec ceux qu'on a mesurés par voie spectroscopique.

Ainsi le cation sulfonium ou ammonium se comporte-t-il comme un acide faible (très faible dans le second cas). On peut attribuer à la base conjuguée de (I) les principales formes mésomères suivantes : énolate,

ylide, ylène, ainsi que d'autres formes correspondant à un accroissement de la couche de valence du soufre au-delà de l'octet, telles que



L'examen du spectre de (I) en milieu basique confirme l'existence d'une conjugaison importante mettant en jeu les orbitales *d* de l'atome de soufre, comme cela a déjà été observé dans le cas de sels aromatiques de sulfonium [3]. Ce spectre est, en effet, constitué par les deux bandes suivantes : $\lambda_{max} = 224,5$ et 286 mμ et $\varepsilon_{max} = 9\,900$ et 11200.

Le spectre en milieu basique du bromure de tributylphénacylphosphonium est presque identique à celui du sel (I) ($\lambda_{max} = 233,5$ et 293 mμ

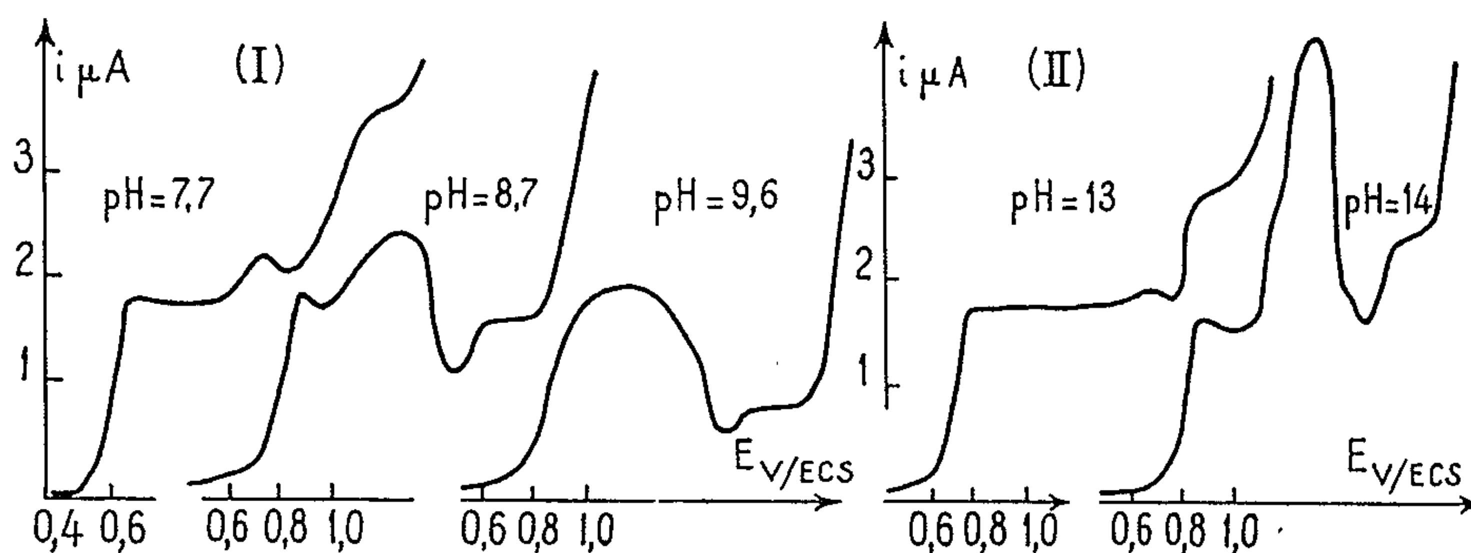


Fig. 2. — Variations de la vague en forme de maximum avec le pH.

(I) $C_6H_5—CO—CH_2—\overset{+}{S}(C_2H_5)_2$, Br^-;

(II) $C_6H_5—CO—CH_2—\overset{+}{N}(CH_3)_2C_6H_5$, Br^-.

et $\varepsilon_{max} = 11770$ et 10 670), ce qui montre bien que la conjugaison s'établit par occupation des orbitales vides *d* et non pas par intervention du doublet libre restant sur l'atome de soufre chargé [4]. De plus, ces observations spectrales montrent qu'il est très improbable que la forme basique résulte de l'addition d'un groupement hydroxyle sur l'atome de soufre, car elle serait alors très peu conjuguée.

En ce qui concerne (II), l'intervention des orbitales *d* de l'atome d'azote n'est pas à considérer. La stabilisation de la base conjuguée par la présence d'un carbonyle en α est cependant très nette, et correspond, dans notre cas, au fait que l'acidité de (II), bien que très faible, est mesurable. On peut en conclure que la forme énolate participe de manière importante à cette stabilisation.

L'apparition de la vague en forme de maximum (*fig.* 2) est étroitement liée à l'équilibre acido-basique envisagé. Nous l'avons observée même avec le sel d'ammonium alors qu'elle n'apparaît pas sur le polarogramme de corps voisins décrits par d'autres auteurs [5], ce qui semble dû soit à la

présence dans le sel (II) d'un noyau benzénique lié à l'azote, soit au fait que ces auteurs ont introduit de la gélatine dans les solutions étudiées. Dans le cas du sel (I), le maximum d'abord nettement séparé du premier palier, augmente avec le pH, puis le potentiel de demi-vague de la première vague devenant plus négatif, elle tend à se confondre avec le maximum en même temps que la hauteur de l'ensemble diminue fortement.

Parallèlement on observe une baisse importante de la vague de l'acétophénone. L'introduction de gélatine tend à supprimer le maximum, mais de très fortes concentrations sont nécessaires pour le faire disparaître. Cette vague anormale peut s'interpréter comme une vague cinétique de surface ([6]) faisant intervenir la réaction de protonation considérée ci-dessus, ou comme une vague de réduction d'un anion repoussé de l'électrode à des potentiels suffisamment négatifs.

Dans l'ensemble, nos résultats confirment ceux qui ont été obtenus dans l'étude polarographique du perchlorate de méthylbutylphénacylsulfonium ([1]). Les résultats spectroscopiques permettent toutefois de préciser la nature de l'équilibre acido-basique observé. Afin de noter les variations dues aux changements dans la conjugaison du groupement carbonyle d'une part, et à la nature des radicaux non carbonylés, d'autre part, nous poursuivons actuellement l'étude des sels de diéthyl-(paraphénylphénacyl)-sulfonium et de méthylphénylphénacylsulfonium.

(*) Séance du 24 juin 1963.

([1]) P. ZUMAN et SÜE-YAN TANG, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 28, 1963, p. 829.

([2]) S. G. MAÏRANOVSKII, *J. Electroanalyt. Chem.*, 4, 1962, p. 166.

([3]) JAFFÉ et ORCHIN, *Theory and application of ultraviolet spectroscopy*, New-York, 1962, p. 496 et 497.

([4]) S. OAE et C. C. PRICE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3425.

([5]) P. ZUMAN et V. HORAK, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 26, 1961, p. 176.

([6]) S. G. MAÏRANOVSKII, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 132, 1960, p. 1352.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation d'un acétate basique de cobalt par thermolyse de l'acétate de cobalt tétrahydraté.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Dorémieux** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

La déshydratation de l'acétate de cobalt tétrahydraté dans l'azote sec s'effectue de la température ambiante à 120° environ avec hydrolyse partielle par son eau de constitution et entraînement d'acide acétique. Elle est suivie de la formation d'un acétate basique dont la décomposition conduit finalement à l'oxyde cobalteux.

L'étude de la thermolyse de l'acétate de cobalt tétrahydraté a été entreprise en vue de généraliser les résultats relatifs à l'influence de l'oxygène sur la décomposition thermique de quelques sels organiques de métaux divalents de la quatrième période [(1), (2)]. Au cours de cette étude nous avons mis en évidence l'existence d'un acétate basique de cobalt.

Les acétates basiques de métaux divalents déjà connus sont ceux de béryllium (3) et de zinc (4) dont les structures sont identiques [(5), (6), (7)], et ceux de cuivre (8) et de magnésium (9).

Leicester et Redman ont étudié récemment (10) la décomposition thermique de l'acétate de cobalt dans l'air et sous vide. Ces auteurs se sont surtout intéressés au résidu de thermolyse sous vide et n'ont pas constaté l'existence de composé intermédiaire.

Nos expériences ont été réalisées en courant d'azote pour éviter, d'une part, la sublimation du sel (très aisée sous vide) et d'autre part l'action de l'oxygène.

L'acétate de cobalt a été préparé par mélange en proportions stœchiométriques de solutions titrées de $Co\,SO_4$ et $Ba\,(CH_3COO)_2$. Le sel se dépose dans la solution mère filtrée et concentrée sous vide; il est purifié par recristallisation et se présente sous forme d'agglomérats de gros cristaux monocliniques (11) qui sont finement broyés. L'analyse donne les résultats suivants : $Co\,(CH_3COO)_2\,4H_2O$, calculé %, Co 23,66; CH_3COO 47,41; H_2O 28,93; trouvé %, Co 23,8; CH_3COO 47,4.

L'évolution thermique de ce sel a été suivie par thermogravimétrie à l'aide d'une balance Ugine-Eyraud (lois de chauffe : 25 à 250°/h; prises : 50 à 600 mg). L'analyse thermique différentielle a été effectuée simultanément dans certains cas, grâce à un dispositif approprié. Les résidus solides ont été examinés au microscope optique et soumis à l'analyse chimique et radiocristallographique.

L'allure des courbes (*fig.* 1) permet de distinguer quatre étapes mises en évidence par des pertes de poids et des pics endothermiques.

La déshydratation débute lentement à température ambiante avec entraînement d'acide acétique qui est dosé volumétriquement en semi-

continu à la sortie du tube laboratoire. Les courbes de la figure 2 représentent en fonction du temps les pertes de poids Δp enregistrées (A) et les quantités d'acide recueillies (B); pour $31\% < \Delta p < 34\%$ les courbes A et B deviennent parallèles, ce qui signifie qu'au-delà de 120° la perte correspond uniquement à de l'acide acétique.

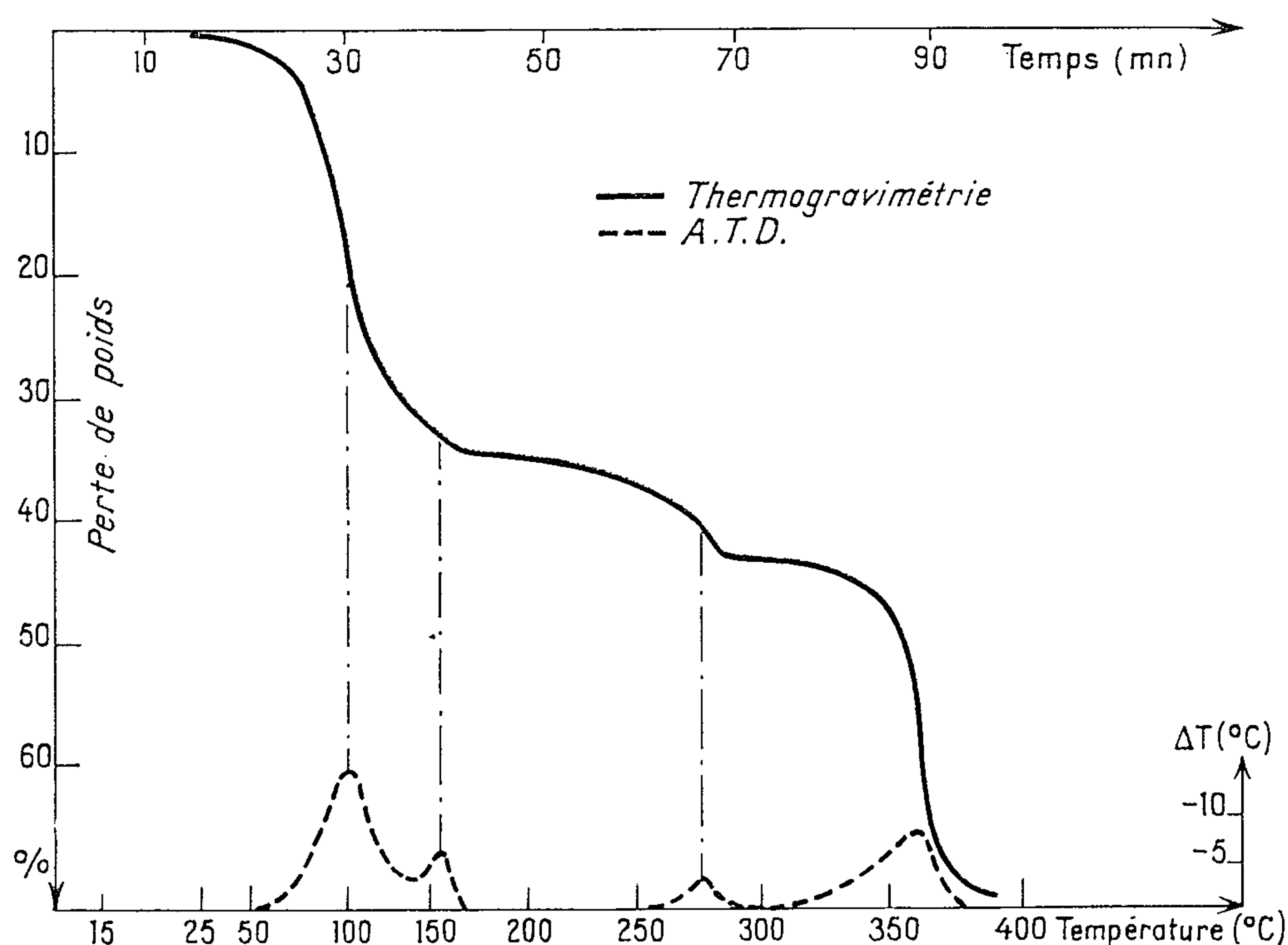
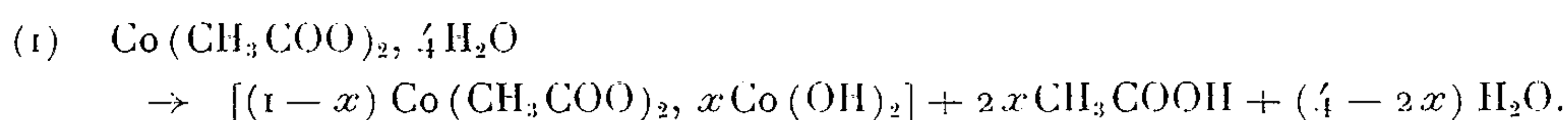


Fig. 1.

Cette première étape est donc caractérisée par l'hydrolyse partielle du sel par une fraction de son eau de constitution et conduit à un produit déshydraté dont la formation peut être représentée par le schéma



$$(1)\quad Co(CH_3COO)_2, 4H_2O \rightarrow [(1-x)\,Co(CH_3COO)_2, x\,Co(OH)_2] + 2x\,CH_3COOH + (4-2x)\,H_2O.$$

Appelons C_i la teneur initiale en eau du tétrahydrate, théoriquement $C_i \simeq 28{,}93\%$; soit αC_i la fraction de cette eau disparue à l'instant t, sous deux formes : en partie dégagée à l'état vapeur (A-B), en partie engagée dans le processus d'hydrolyse. De l'équation (1) on déduit facilement une relation simple donnant à tout instant la valeur de α :

$$(2)\qquad \alpha C_i = A - 0{,}70\,B.$$

Il est alors possible de construire par points une courbe C représentative de αC_i, chacun de ces points correspondant à un couple de valeurs expérimentales de A et B. Cette courbe présente un changement d'allure à 120° pour la valeur de $\alpha C_i = 29{,}0\%$, égale, aux erreurs d'expérience

près, à la teneur théorique en eau du tétrahydrate; donc à cette température $\alpha = 1$, la déshydratation est terminée; ce résultat est en accord avec le fait qu'au-delà de 120° il ne se dégage plus que de l'acide acétique

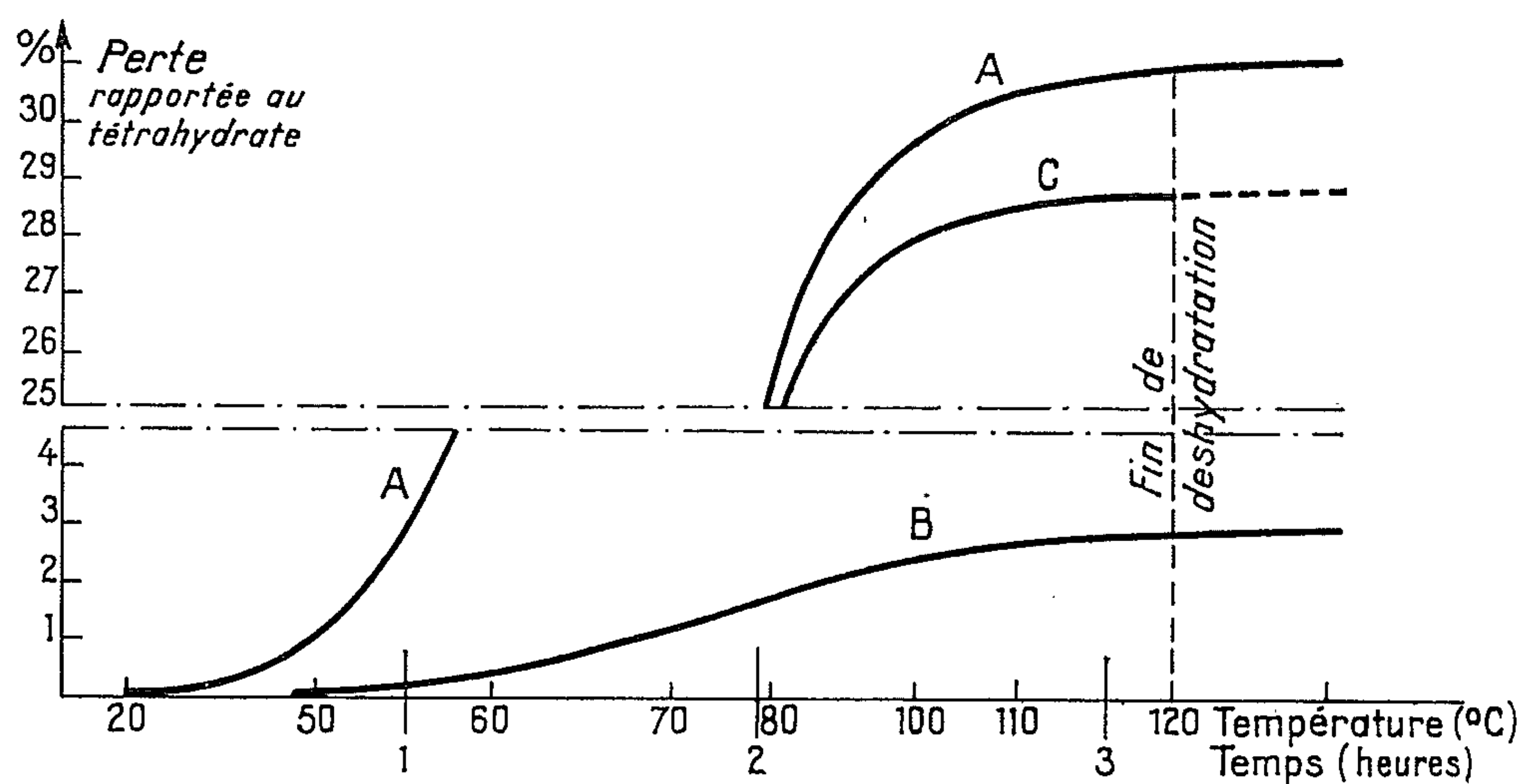


Fig. 2.

ainsi que l'a montré l'examen des courbes A et B; une nouvelle étape commence, la relation (2) n'est plus applicable.

Le schéma (1) proposé est ainsi justifié. Il demeure valable lorsque le chauffage est effectué dans l'azote humide; l'action de la vapeur d'eau

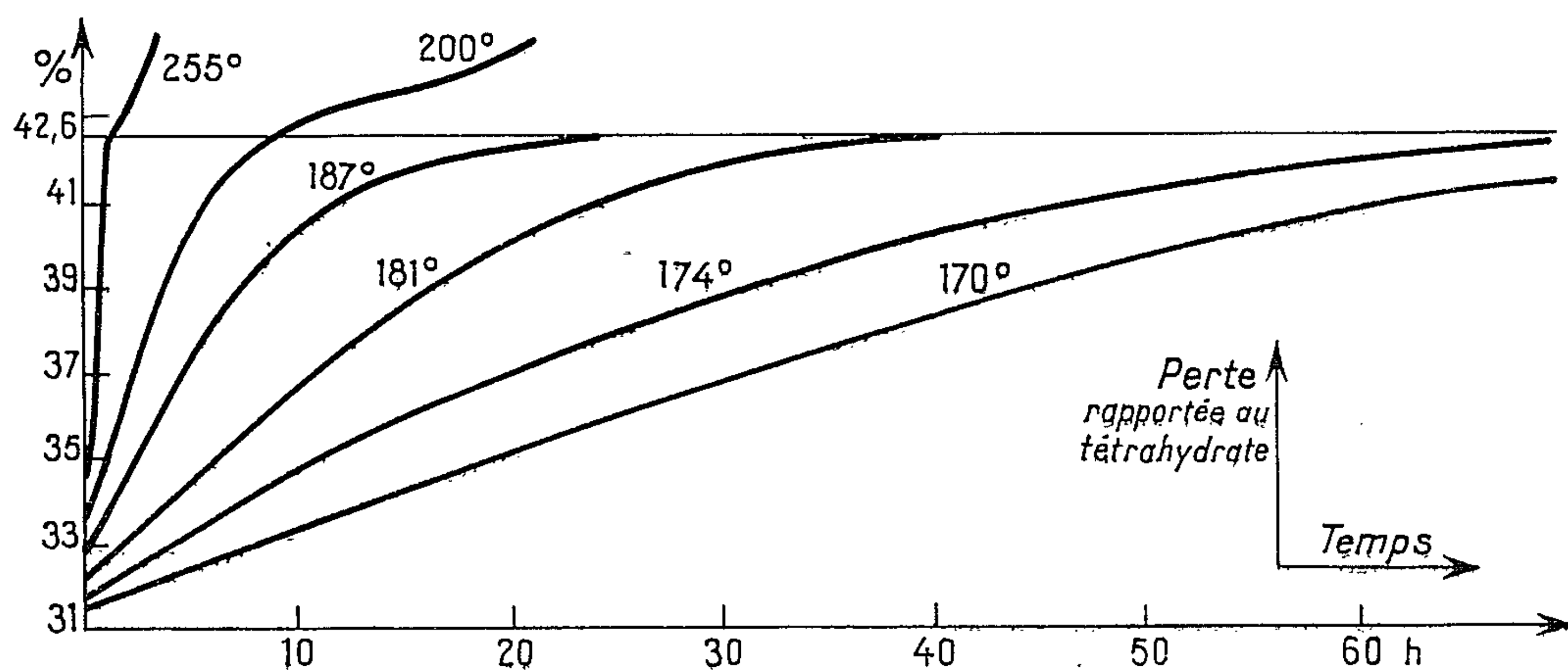


Fig. 3.

contenue dans le courant gazeux ne débute en effet qu'à 120°; l'eau de constitution possède donc un rôle privilégié de par sa position dans le réseau de $Co(CH_3COO)_2\ 4H_2O$. L'atome de cobalt est situé au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par 4 mol d'eau et 2 atomes d'oxygène appartenant à des groupes acétates différents ([11]). Le départ de l'eau entraîne la destruction de cet édifice.

L'acétate déshydraté a une composition qui correspond à la formule brute [0,935 Co $(CH_3COO)_2$, 0,065 Co $(OH)_2$]. C'est une poudre cyclamen hygroscopique, amorphe d'après son diagramme X, qui évolue sous l'effet de la chaleur en éliminant essentiellement de l'acide acétique. Des chauffages isothermes effectués au-dessous de 180°C pendant des temps suffisants, provoquent toujours une perte de poids de 42,6 %; durant la montée en température a lieu un dégagement rapide d'acide (0,5 à 2 %), la vitesse de réaction est ensuite décroissante (*fig.* 3). Le composé obtenu se présente sous forme d'aiguilles roses rassemblées en oursins. L'analyse chimique montre qu'il s'est formé un acétate basique de formule brute $Co_3O(CH_3COO)_4$ caractérisé par son diagramme X (*voir* ci-dessous les valeurs des distances réticulaires). Au microscope on observe des plaquettes roses allongées d'épaisseur très faible, assemblées radialement, dont la longueur varie de 20 à 500 μ et la largeur de 5 à 20 μ.

On constate, en traçant les courbes $\log v = f(1/T)$, que la vitesse de la réaction suit la loi d'Arrhénius; l'énergie d'activation est trouvée égale à 32,2 kc/mole.

La formation de cet acétate basique est aussi observée au-dessus de 180° mais elle est alors accompagnée de sa décomposition en oxyde cobalteux CoO qui constitue le terme ultime de l'évolution thermique.

Principales distances réticulaires de l'acétate basique de cobalt (en angströms) : 11,63 (FF); 8,63 (FFF); 6,31 (FF); 5,00 (m); 4,87 (m); 3,74 (m); 3,619 (F); 3,270 (F); 3,062 (F); 2,859 (F); 2,844 (F); 2,252 (F); 2,232 (F); 2,166 (F); 2,093 (F); 1,844 (F); 1,756 (F); 1,631 (F); 1,376 (F) (m, intensité moyenne; F, intensité forte; FF, très forte).

(*) Séance du 1er juillet 1963.

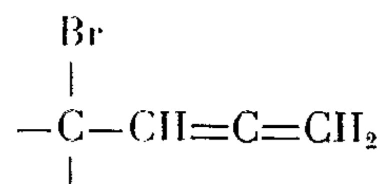
(1) A. BOULLÉ et J. L. DORÉMIEUX, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2211.
(2) J. L. DORÉMIEUX et A. BOULLÉ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3184.
(3) G. URBAIN et H. LACOMBE, *Comptes rendus*, 133, 1901, p. 874.
(4) V. AUGER et ROBIN, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1546.
(5) W. BRAGG et G. T. MORGAN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 104, 1923, p. 437-451.
(6) L. PAULING et J. SHERMAN, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 20, 1934, p. 340.
(7) J. WYART, *Bull. Soc. Minéral. Fr.*, 49, 1926, p. 148-159.
(8) H. SHIMIZU et S. WELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4469.
(9) L. WALTER-LÉVY et I. SOLEIL HAVOUP, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1421.
(10) J. LEICESTER et M. J. REDMAN, *J. Appl. Chem.*, 12, n° 8, 1962, p. 357-366.
(11) J. N. VAN NIEKERK et F. R. L. SCHOENING, *Acta Cryst*, 6, 1953, p. 609-612.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du tribromure de phosphore sur quelques alcools α-alléniques.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand** et **Jacques Le Gras**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du tribromure de phosphore en solution dans l'étheroxyde d'éthyle sur les alcools α-alléniques conduit aux bromures α-alléniques dans le cas des alcools secondaires, à des bromures diéniques conjugués dans le cas des alcools α-alléniques tertiaires.

Les dérivés alléniques α-bromés du type



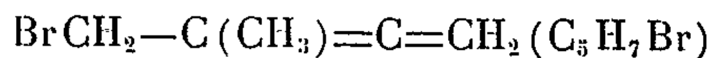
sont encore à l'heure actuelle assez mal connus. Le bromo-1 butadiène-2.3



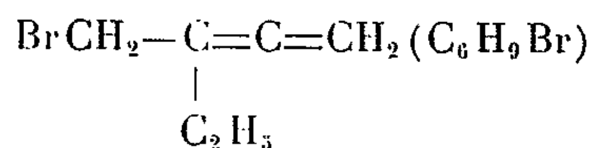
a été obtenu par action du tribromure de phosphore sur l'alcool

(1) 

Le bromo-1 méthyl-2 butadiène-2.3



et le bromo-1 éthyl-2 butadiène-2.3



ont été isolés du mélange de bromures provenant de l'addition de l'acide bromhydrique sur les énynes conjugués

(2) 

Ces composés sont des bromures primaires.

L'existence de dérivés alléniques α-bromés secondaires, même en milieu faiblement polaire, paraissait mise en doute.

L'action du tribromure de phosphore sur les alcools α-alléniques pouvait constituer une voie d'accès intéressante.

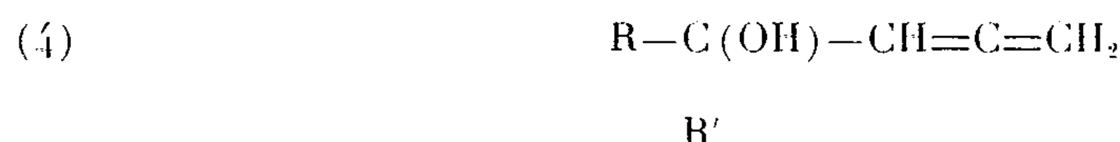
Deux types d'alcools ont été traités :

— des alcools secondaires

(3) 

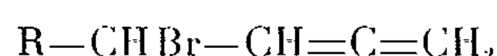
(où R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7);

— des alcools tertiaires

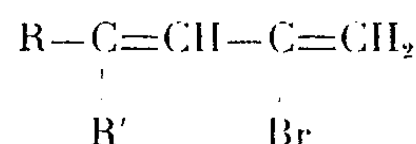

(4) $R-C(OH)-CH=C=CH_2$ (avec R′ sur le C)

(où $R=C_2H_5$ et $R'=-CH_2-C\equiv CH$ ou $-CH_2-CH=CH_2$).

Les alcools secondaires donnent les dérivés alléniques α-bromés attendus


$R-CHBr-CH=C=CH_2$

avec des rendements de 55 à 74 %. Les alcools tertiaires conduisent à des bromures diéniques conjugués


$R-C(R')=CH-C(Br)=CH_2$

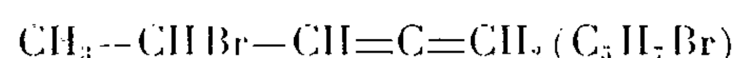
Mode opératoire. — Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'une ampoule à brome, d'un piège à chlorure de calcium, on place le tribromure de phosphore, en solution dans l'étheroxyde d'éthyle rigoureusement anhydre.

La température du mélange réactionnel est maintenue au voisinage de — 10°C. Par l'ampoule à brome on ajoute lentement l'alcool α-allénique en solution dans l'étheroxyde d'éthyle anhydre.

La réaction terminée, le solvant est évaporé sous faible pression et le résidu distillé sous pression réduite. Les bromures suivants ont été obtenus :

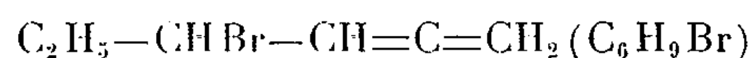
A. *Bromures alléniques :*

a. Le bromo-4 pentadiène-1.2 :


$CH_3-CHBr-CH=C=CH_2$ (C_5H_7Br)

à partir du pentadiène-1.2 ol-4. Rdt 55 %; $É_{30}$ 40-41°C; n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 1,316; Spectre infrarouge : 1953 et 854 cm^{-1} (groupement allénique terminal);

b. Le bromo-4 hexadiène-1.2 :


$C_2H_5-CHBr-CH=C=CH_2$ (C_6H_9Br)

à partir de l'hexadiène-1.2 ol-4. Rdt 55 %; $É_{17}$ 47°C; n_D^{22} 1,5050; d_4^{22} 1,268; Spectre infrarouge : 1949 et 851 cm^{-1} (groupement allénique terminal);

c. Le bromo-4 heptadiène-1.2 :


$C_3H_7-CHBr-CH=C=CH_2$ ($C_7H_{11}Br$)

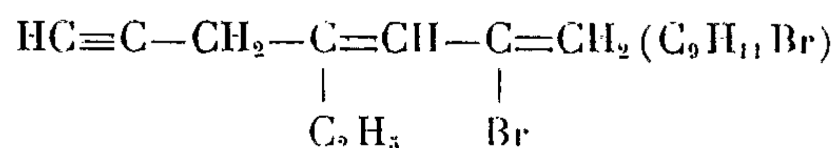
à partir de l'heptadiène-1.2 ol-4. Rdt 74 %; $É_7$ 47°C; n_D^{19} 1,5038; d_4^{19} 1,221; Spectre infrarouge : 1953 et 853 cm^{-1} (groupement allénique terminal).

Les spectres d'absorption infrarouge de ces dérivés présentent deux bandes très faibles caractéristiques des systèmes diéniques conjugués $-CH=CH-C(|)=CH_2$.

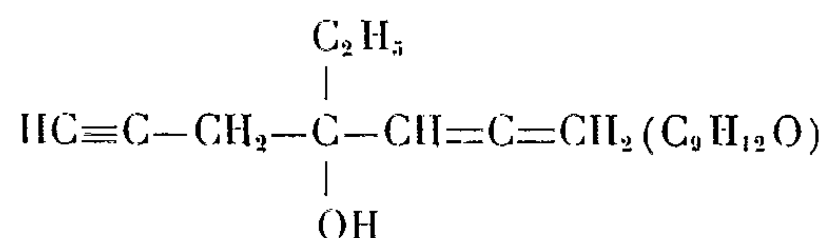
Les spectres de résonance magnétique nucléaire permettent d'affirmer que la proportion de dérivés diéniques conjugués bromés n'excède pas 1 %.

B. *Bromures diéniques :*

a. Le bromo-2 éthyl-4 heptadiène-1.3 yne-6 :

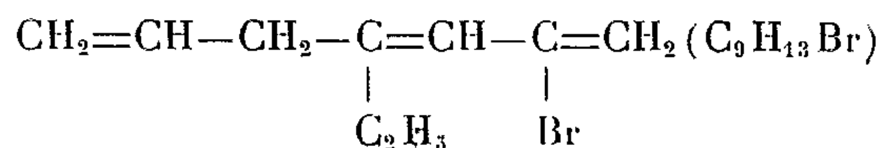


à partir de l'éthyl-4 heptadiène-1.2 yne-6 ol-4 :

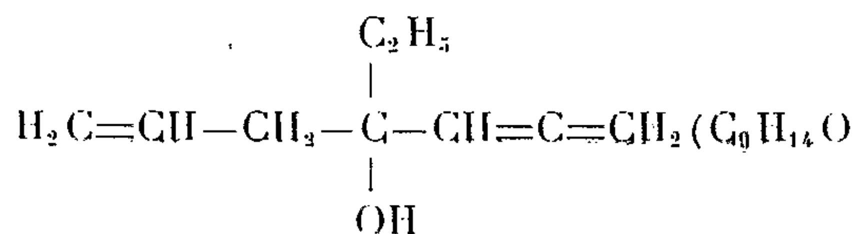


Rdt 52 %; É$_2$ 40-41°C; n_D^{21} 1,5222; d_4^{21} 1,249; Spectre infrarouge : 3 322-2119 cm^{-1} (enchaînement acétylénique vrai —C≡CH); 1645, 1613, 891 cm^{-1} ($>$C=CH—C=CH$_2$);

b. Le bromo-2 éthyl-4 heptatriène-1.3.6 :



à partir de l'éthyl-4 heptatriène-1.2.6 ol-4 :



Rdt 72 %; É$_1$ 35-36°C; n_D^{21} 1,5152; d_4^{21} 1,229; Spectre infrarouge : 3 086, 1639, 1618, 995, 888 cm^{-1}.

Les spectres d'absorption infrarouge de ces dérivés bromés ne présentent pas les bandes caractéristiques de l'enchaînement allénique.

Si les essais se sont révélés infructueux dans le cas des alcools tertiaires, les bromures alléniques secondaires peuvent, par contre, être obtenus avec des rendements satisfaisants par action du tribromure de phosphore sur les alcools α-alléniques secondaires. Nous étudions actuellement l'action du chlorure de thionyle sur ces mêmes alcools.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) M. BERTRAND, résultats non publiés.

(2) J.-C. TRAYNARD, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Marseille, 1961.

(3) M. BERTRAND et J. LE GRAS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1305.

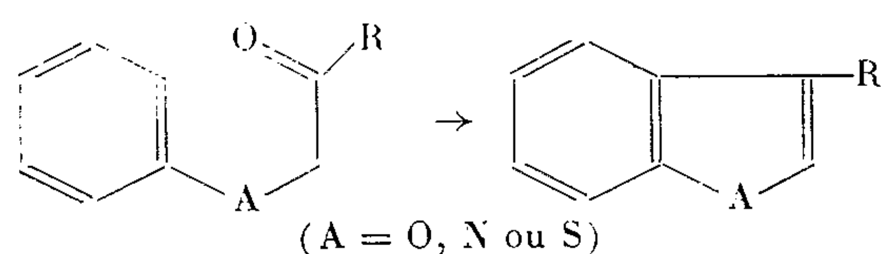
(4) M. BERTRAND et J. LE GRAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 2136-2140.

(*Laboratoire de Chimie S. P. C. N.*, 2, *Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode de préparation d'alcoyl-2 ou d'aryl-2 benzothiophènes.* Note (*) de M. **Lino Vio**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de P_2O_5 sur les α-(phénylthio) aldéhydes, vers 180° permet d'obtenir avec des rendements de 60 à 80 % les benzothiophènes substitués en position 2.

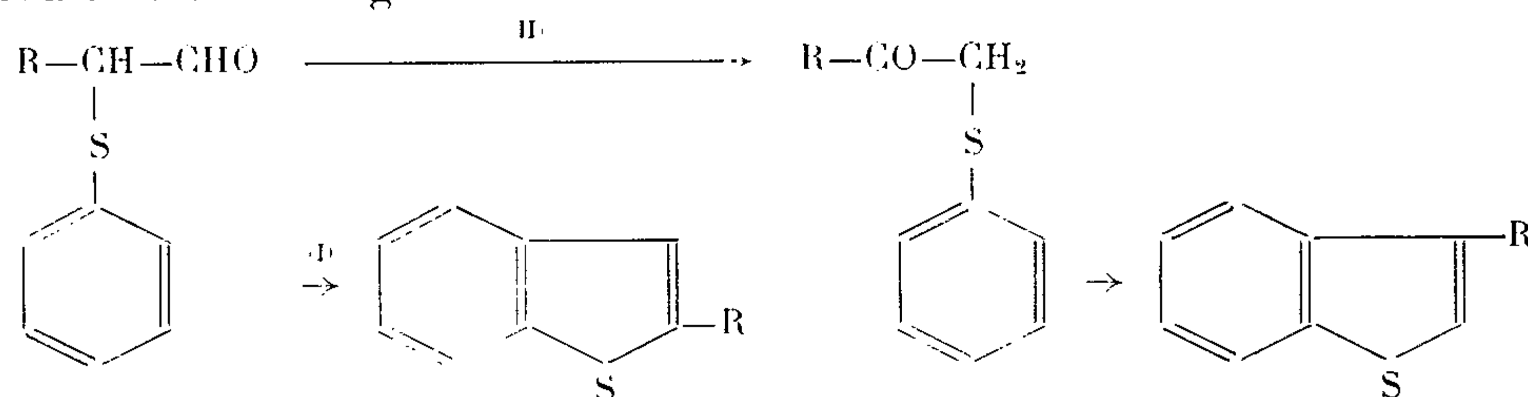
Les composés oxygénés ou azotés correspondant aux benzothiophènes, coumarones et indoles, peuvent être obtenus, respectivement, par cyclodéshydratation d'arylcétoéthers et d'arylcétoamines ([1]). La même réaction appliquée aux arylcétosulfures [([2]), ([3])] permet d'obtenir les benzothiophènes substitués en position 3 :



(A = O, N ou S)

Leurs isomères alcoylés en position 2 sont moins faciles à obtenir purs. On pouvait espérer les obtenir par l'utilisation des α-(phénylthio) aldéhydes, que nous avons préparés facilement par la méthode qui nous avait conduit aux α-(alcoylthio) aldéhydes ([4]). Par action du thiophénol sodé sur les α-chloroaldéhydes, on obtient les α-(phénylthio) aldéhydes avec un rendement de 65 à 80 %.

La cyclisation, qui se fait au-dessus de 180°, comporte cependant un risque d'isomérisation. Nous avons, en effet, montré ([4]) que les α-(alcoylthio) aldéhydes s'isomérisent facilement en cétones par chauffage en milieu acide. Par cette voie la formation d'alcoyl-3 benzothiophènes pouvait être envisagée.



En fait, la cyclisation est assez facile pour se faire sans isomérisation, et l'on obtient, purs, les benzothiophènes substitués en position 2. Ceci a été prouvé en comparant les produits obtenus (ou leurs dérivés) aux données de la littérature [([5]), ([6])]. Nous avons vérifié que les benzothiophènes dérivant des cétones isomères étaient différents de ceux provenant des aldéhydes. Les comparaisons ont été faites principalement par chromatographie en phase vapeur (phase stationnaire constituée par du polyéthylène glycol).

Préparation des benzothiophènes. — Chauffer à 180-200°, pendant 30 mn environ, en agitant, l'α-(phénylthio) aldéhyde (ou cétone) avec un tiers de son poids de P_2O_5. Laisser ensuite revenir à température ordinaire, reprendre à l'eau, extraire à l'éther. Laver la couche éthérée à l'eau, la sécher sur Na_2SO_4. Évaporer l'éther. Distiller sous vide, ou chromatographier sur florisil pour les benzothiophènes solides.

Nous avons obtenu ainsi les composés du tableau ci-contre.

	Rdt (%).	F (°C)		É (°C/mm)		Réf.	Analyse. Calculé %.		Trouvé %.	
		obs.	litt.	obs.	litt.		C.	H.	C.	H.
Méthyl-2 benzothiophène...	73	51	51-52	–	–	(5)	72,92	5,44	72,66	5,51
Éthyl-2 benzothiophène...	80	–	–	$60/_{0,3}$	$122/_{12}$	(6)	74,05	6,21	74,29	6,32
Phényl-2 benzothiophène...	60	176	176-177	–	–	(5)	80,0	4,76	80,13	4,92

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) C. K. Bradscher, *Chem. Rev.*, 38, 1946, p. 447.
(2) K. Fries, H. Heering, F. Hemmecke et G. Siebert, *Ann.*, 527, 1937, p. 83.
(3) E. G. G. Werner, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 68, 1949, p. 509.
(4) A. Kirrmann, L. Vio, J. Cantacuzene et Mlle M. Martin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 728.
(5) Hartough et Meisel, *Chemistry of heterocyclic compounds*, Interscience Publishers, 1954.
(6) R. Royer, P. Demerseman et A. Chrétien, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1534.

(*Laboratoire de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction des cétones et la déshydratation des α-glycols dérivés du cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle.* Note (*) de M. **Étienne Cuingnet** et Mlle **Michèle Adalbéron**, présentée par M. René Fabre.

Préparation, par réduction duplicative de l'acétyl-, du benzoyl-, du benzoylméthyl, -cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle, des pinacols correspondants. Déshydratation et transposition en milieu acide avec migration du groupement phényle.

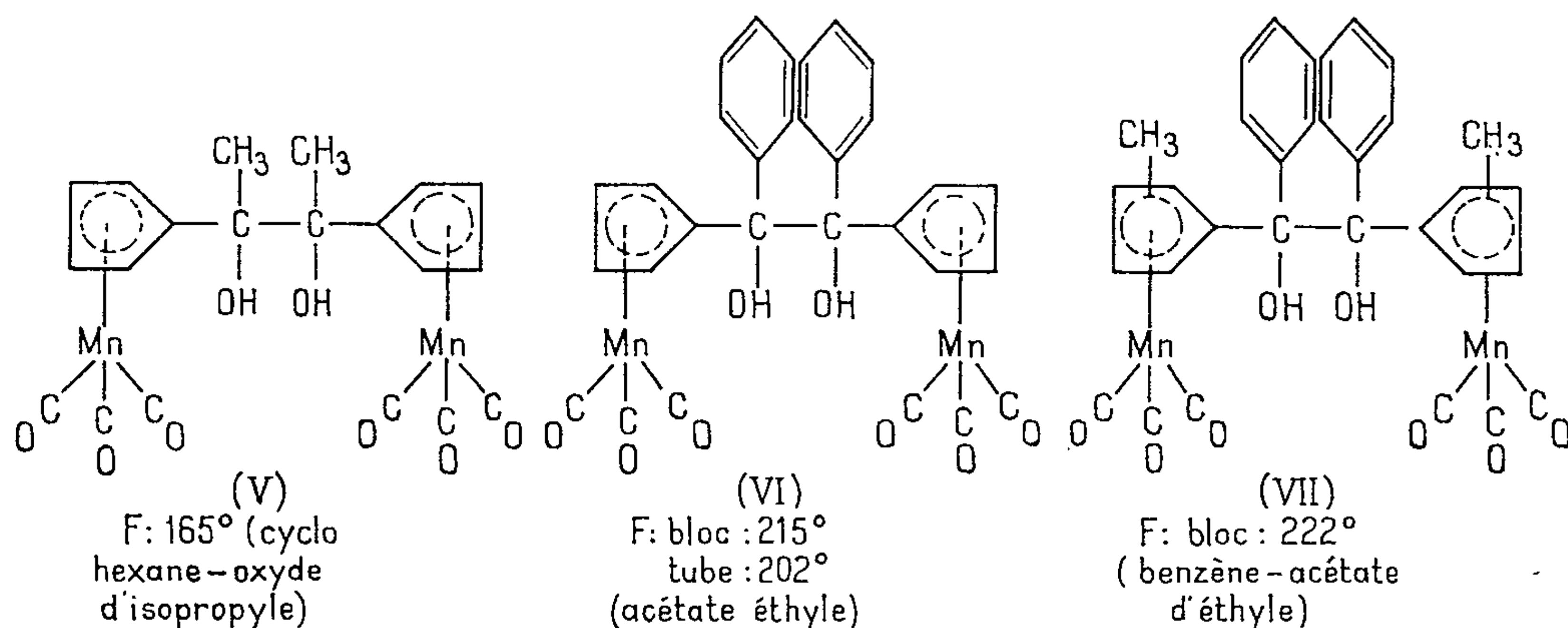
Nous avons étudié la réduction des cétones dérivées du cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle par acylation selon Friedel et Crafts [7] :

Acétyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle (I) [[1], [2], [3]];
Benzoyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle (II) [[1], [2], [3]];
Benzoyl-méthylcyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle : isomère F 121° (III) et isomère F 58° (IV) [[3], [5]].

En milieu faiblement alcalin, les cétones (I), (II) et (III) subissent une réduction duplicative et conduisent aux α-glycols [(V), (VI) et (VII)]. Les réducteurs utilisés sont l'aluminium amalgamé et le mélange iodure de magnésium-magnésium. La réduction photochimique dans l'isopropanol n'est pas applicable dans ce cas : les dérivés du cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle sont décomposés rapidement par la lumière avec libération des molécules d'oxyde de carbone liées au métal.

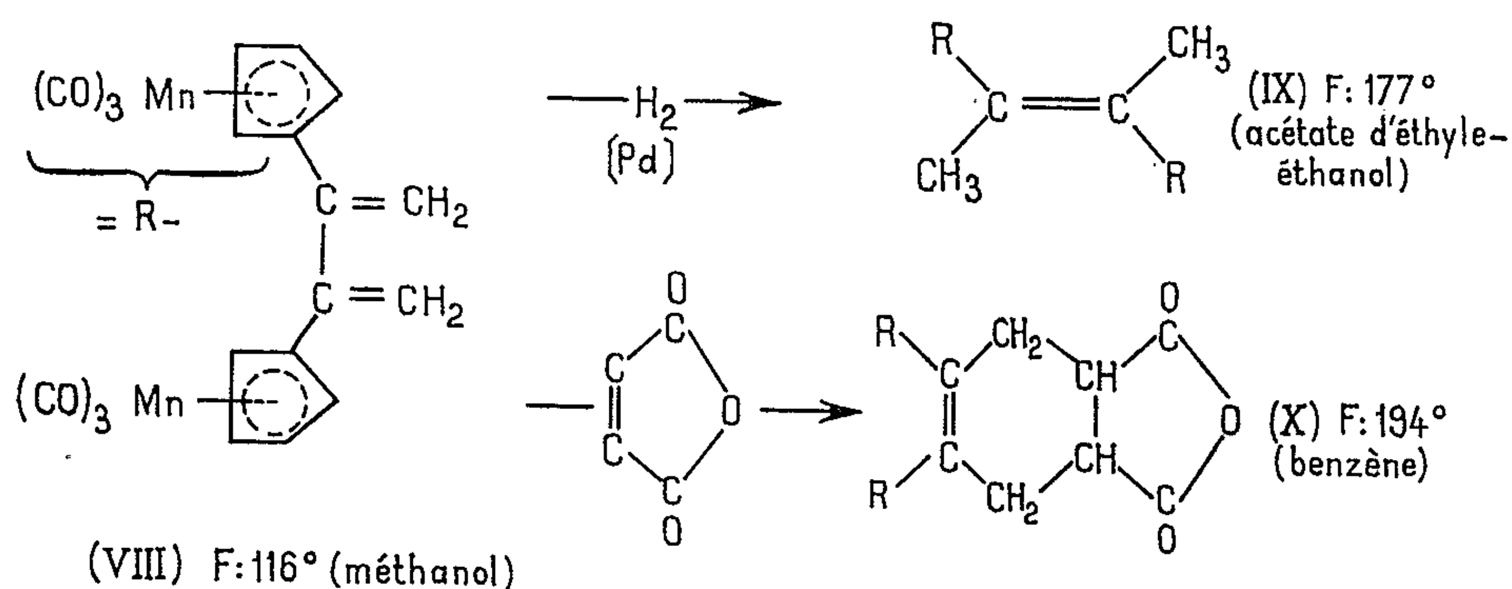
Les essais de réduction de la cétone (IV) ne nous ont pas permis d'isoler le glycol sous forme analytiquement pure.

Les α-glycols sont des solides jaunes, stables à l'abri de la lumière. Les rendements observés varient de 50 à 75 %.

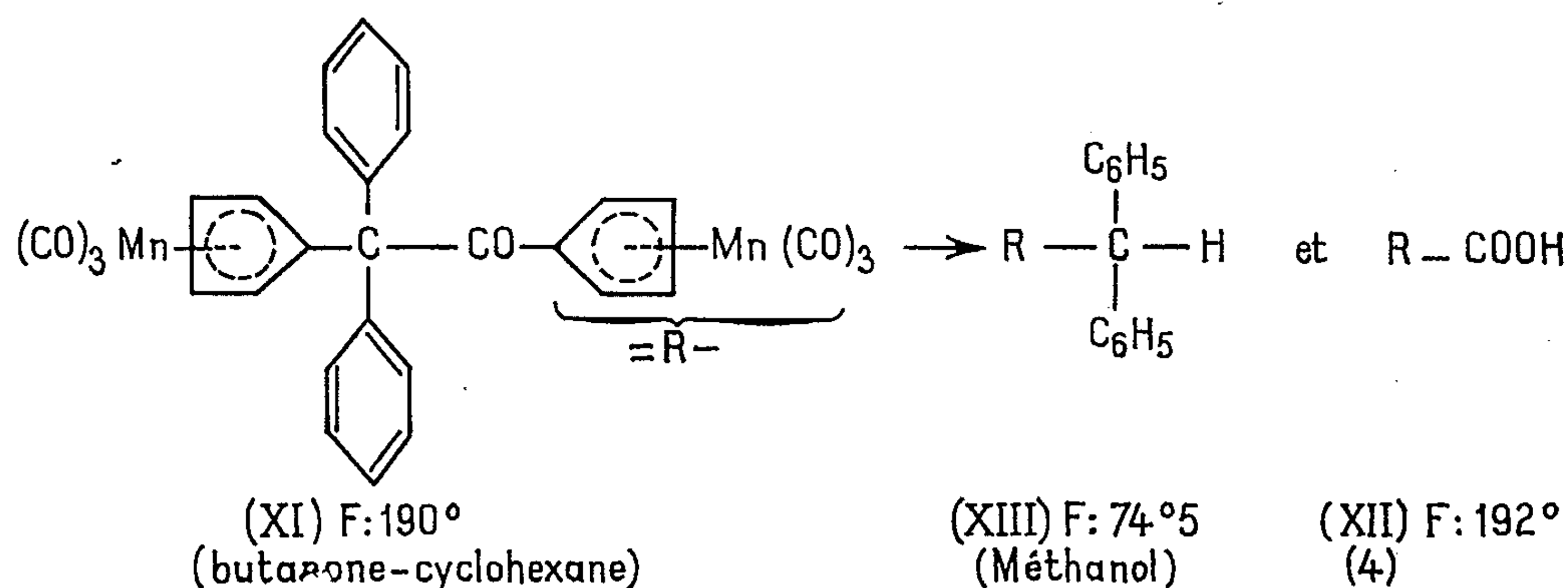


Nous avons cherché à déshydrater les glycols pour comparer l'effet donneur électronique du groupement cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle à celui du noyau benzénique, lors du réarrangement pinacolique qui peut accompagner la déshydratation.

Le glycol (V), sous l'influence des agents acides, ne subit pas de réarrangement du squelette carboné, il se déshydrate avec formation du diène conjugué (VIII). Les meilleurs rendements sont obtenus par action de l'anhydride acétique en présence d'acide benzène sulfonique, à froid. Le bis 2.3-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyl-butadiène (VIII) fixe une molécule d'hydrogène par hydrogénation catalytique sur palladium, il fournit le bis 2.3-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle 2-butène (IX). Par addition diénique, l'anhydride maléique conduit à un anhydride tétrahydrophtalique substitué (X).

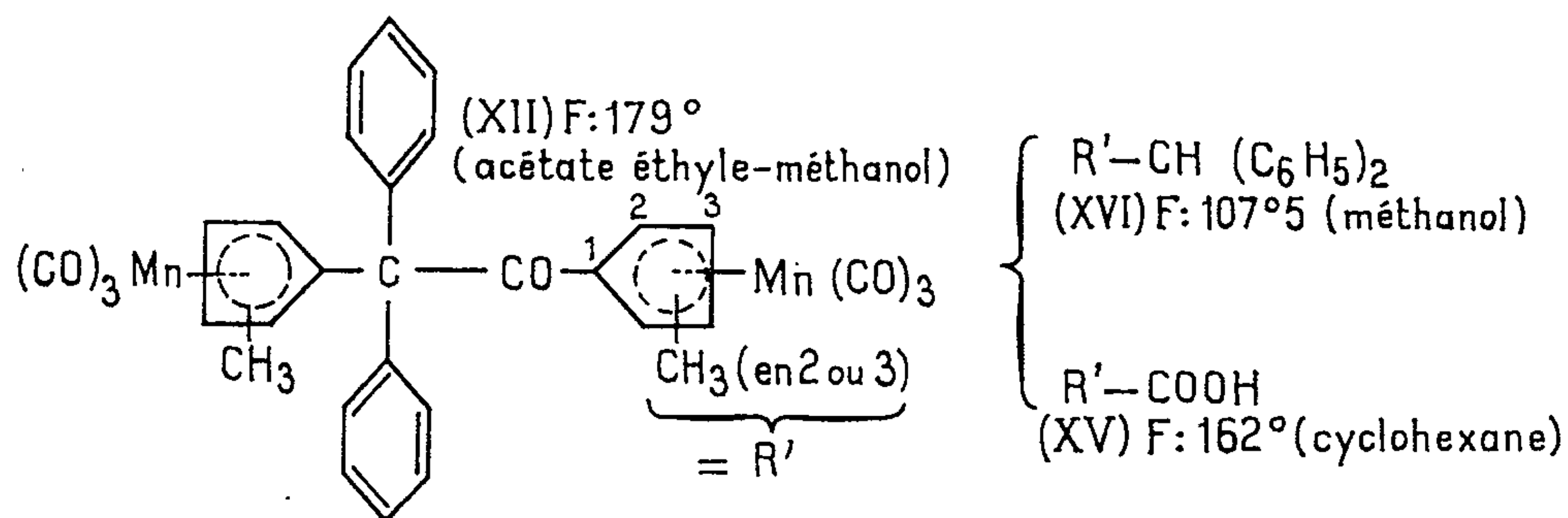


Le glycol (VI) ne subit pas, à froid, de déshydratation sous l'action de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide polyphosphorique. A chaud, ces acides minéraux entraînent la décomposition brutale de la molécule organométallique. Chauffé en solution acétique en présence d'iode, il se caractérise par une très grande stabilité et se retrouve inchangé après chauffage à reflux pendant 6 h. Les acides de Lewis, particulièrement le chlorure de zinc dans l'anhydride acétique, catalysent sa déshydratation et sa transposition en cétone (XI). Le groupement intéressé dans le réarrangement est le groupement benzénique qui, dans ces conditions, migre de façon préférentielle (Rdt 75 %). La structure de la cétone obtenue par transposition a été établie par clivage alcalin. Elle donne, par chauffage en solution dans l'éther monométhylique de l'éthylène glycol avec de l'hydroxyde de potassium, une fraction neutre : le cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyl-diphényl méthane (XIII) et le cyclopentadiényl-



manganèse-tricarbonylcarboxylate de potassium. Nous avons identifié l'acide (XII) après acidification en le comparant à un échantillon préparé selon J. Kozikowski et M. Cais ([4]) à partir de l'acétyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle.

Le glycol (VII), traité dans les mêmes conditions, se transpose également avec formation de la cétone (XII). Le clivage alcalin confirme la structure. Nous avons isolé l'acide méthyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyl-carboxylique (XV) et le méthyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyl-diphényl méthane (XVI). L'acide obtenu selon cette méthode correspond à l'isomère F 133-134° isolé par R. Riemschneider et coll. ([6]), par oxydation des isomères du 1.acétyl x-méthyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle.



(*) Séance du 24 juin 1963.

([1]) F. AL. COTTON et J. R. LETO, *Chem. Ind.*, 18, 1958, p. 1368.

([2]) E. O. FISCHER et KL. PLESZKE, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 2719.

([3]) J. KOZIKOWSKI, R. E. MAGINN et M. SIZEN KLOVE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2995.

([4]) J. KOZIKOWSKI et M. CAIS, Communication privée.

([5]) R. RIEMSCHNEIDER et H. G. KASSAHN, *Z. Naturforsch.*, 14 *b*, 1959, p. 348.

([6]) R. RIEMSCHNEIDER, K. PETZOLD et W. HERRMANN, *Z. Naturforsch.*, 16, 1961, p. 279.

([7]) Le Docteur T. H. Coffield nous a procuré le cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle utilisé pour ce travail.

(*Laboratoire de Chimie Minérale,
Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille.*)

GÉOLOGIE. — *Un processus goethitique de cuirassement dans le Sidérolithique du Bourbonnais (profil de Hérisson, Allier).* Note (*) de M. **Marc Deschamps**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le rocher de Romier à Hérisson-Saint-Gobain représente un témoin paléopédologique. Sa structure révèle une continuité pétrographique progressive au sein des assises sidérolithiques avec une base composée d'argiles pédogénétiques. La partie supérieure goethito-hématitique fait remarquer une absence totale d'hydrargillite et de gibbsite.

Les faciès de Hérisson sont, sur la feuille de Montluçon n° 145, rapportés au Permien (notation $r_{II}a$ de la feuille de Moulins où ils représentent l'arkose de Cosne autunienne de L. de Launay). Elle est placée main-

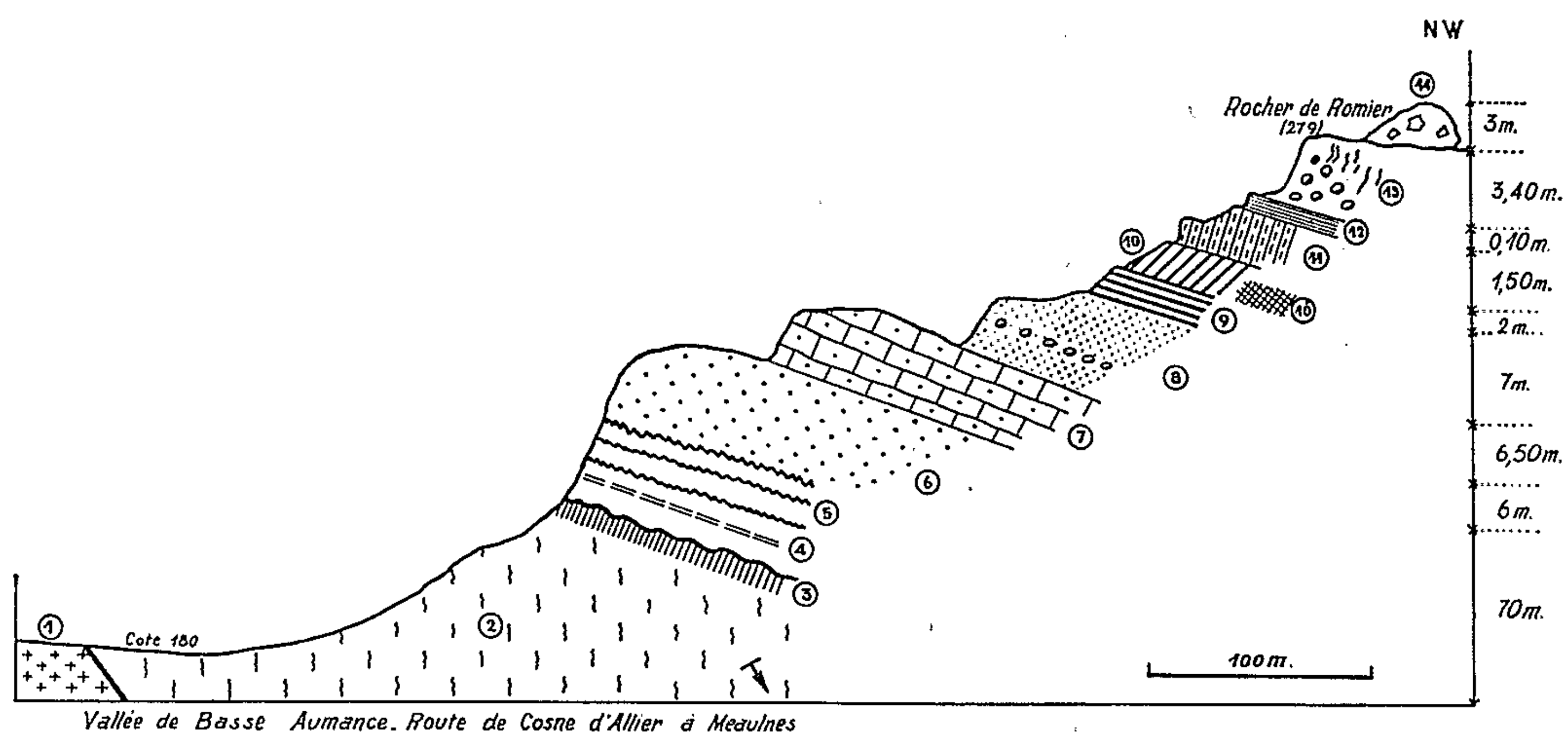


FIG. 1 – COUPE DE HÉRISSON – FEUILLE DE MONTLUÇON –

I. *Socle :* 1, granite à deux micas; 2, gneiss supérieur à amphibole; 3, zone d'altération des gneiss supérieurs, avec argiles jaunes, muscovites, biotite conservée.

II. *Argiles kaolino-ferrugineuses :* 4, argiles rutilantes à hématite; 5, argiles goethito-hématitiques; 6, grès bariolés quartzifères.

III. *Série gréso-quartzifère :* 7, grès rouge hématitique à peu de quartz, grès jaune à quartz de 1 mm à 1 cm; 8, grès à nodules d'hématite concrétionnés (faciès à zircon, microcline, goethite, tourmaline, corindon, sphène (niveau A); 9, argiles blanches et grises; kaolin en poches; 10, grès rouge à ciment phylliteux et opalifère, paquets de micaschistes et de gneiss altérés, faciès à kaolinite vermiculée et illite (niveau B).

IV. *Série gréso-arkosique :* 10 *b*, arkose fine blanche à grains de quartz, microcline, orthose, grenat, tourmaline, labrador, concrétions goethito-opalifères (niveau C); 11, grès rouge à biotite et goethite; 12, argilolite grise.

V. *Série gréso-bréchique rouge :* 13, grès à nodules blancs verdâtres de 1 cm de diamètre avec pisolithes et oolithes siliceuses jaune clair; 14, grès rouges bréchiques à cailloux de quartz anguleux et débris de roches.

tenant dans le Paléogène, au niveau du Sannoisien inférieur, épisode fondamental du Sidérolithique. Son comportement pétrogénétique vis-à-vis du socle est suffisamment varié pour faire apparaître une nette évolution de la base vers le sommet.

Les formations de couverture sont goethitisées sur une épaisseur de 20 à 25 m. On distingue (*fig.* 1) :

a. une zone inférieure, ayant son origine au-dessus de la roche mère et allant jusqu'aux concrétions silico-ferrugineuses (*fig.* 1, n°s 4 à 7);

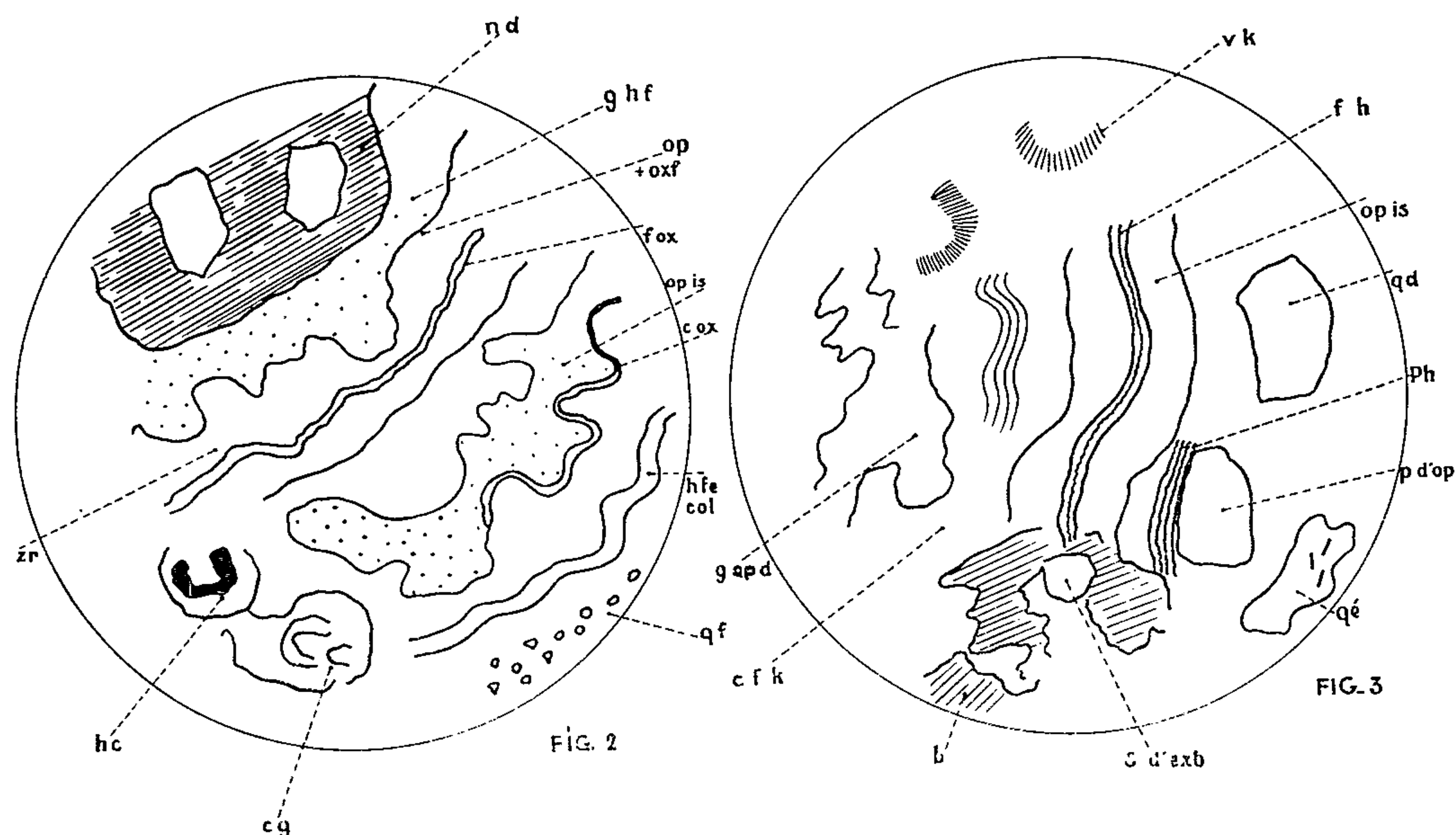


Fig. 2. — Niveau A : Grès arkosique à nodules concrétionnés.

n Ol, nodules à ciment d'oligiste remaniés d'une ancienne cuirasse; *gh f*, liséré gris d'hydrate ferrique colloïdal; *Op* + *Ox f*, liséré d'oxyde de fer et de goethite à matière tantôt isotrope ou tantôt à extinction moirée; *Op is*, opale parfaitement isotrope; *C ox*, filonnet d'hématite rouge; *h fe Col*, limonite jaune colloïdale; *qf*, esquilles quartzeuses microstratifiées dans les intervalles laissés par les rubans d'oxyde; *Cg*, coulée goethitique, texture fluidale d'un gel goethito-opalifère; *hc*, hématite cristallisée (évolution finale d'un gel d'hydrate ferrique en oxydes fibreux ou opaques); *z r*, zonation concentrique et enrubannement.

Fig. 3. — Niveau B : Grès rouge phyllito-opalifère.

vk, vermicules de kaolinite; *fh*, microfilonnets d'hématite; *Op is*, opale isotrope; *q d*, quartz déformés abondants disposés en une mosaïque de cristallites jointifs avec recristallisation à symétrie imparfaite (esquilles); *p d'Op*, plage d'opale à germes de quartz fibreux; *s d'ex b*, silice d'exudation biotitique (traînées ferri-biotitiques et hydroxy-opalifères); *Cf k*, ciment ferro-kaolinique et granoblastique quartzo-micacé; *g Op d*, gel d'opale évolué à microcalcédonite; *b*, biotite; *q é*, quartz étirés à très petites tourmalines; *Ph*, phyllites délimitant des plages opalo-calcédonitiques.

b. une zone supérieure, détritique, argileuse, vermiculée, menant à la carapace à aspect de brèche de pente emballant des galets de micaschistes, de gneiss, de granite d'anatexie (*fig.* 1, n°s 8 à 14).

La première zone est faite d'argiles polychromes, noduleuses, rouges hématitiques, de roches poreuses primitives à filonnets blancs de calcédoine et à structure bien conservée.

La deuxième zone se distingue de la précédente par la disparition rapide de la structure initiale; elle se compose de formations de concrétions

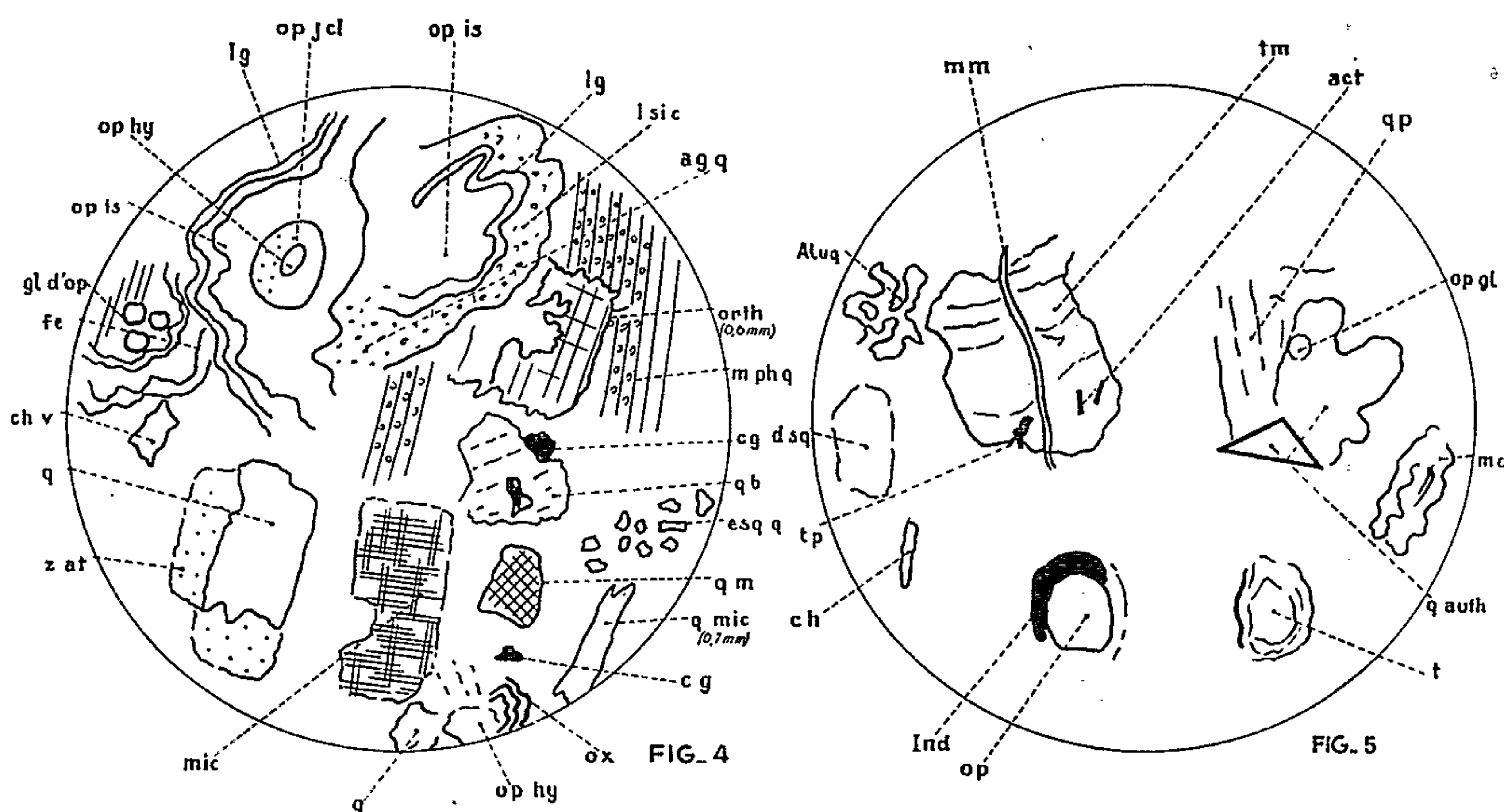


Fig. 4. — Niveau C : Arkose à grains fins, gris verdâtre.

Op is, opale isotrope; *l g*, liséré fibreux de goethite; *l si C*, liséré grisâtre et gris jaunâtre de silice cryptocristalline; *Ag q*, agrégats microcristallins de quartz en voie de différenciation; *orth*, orthose à clivages marqués par de l'hématite; *m ph q*, matrice phyllito-opalifère (phyllites allongées, accolées avec trame emballant des plagioclases saussuritisées et des albites damouritisées de petits phénoblastes hypidiomorphes); *Cg*, corpuscules de gœthite cristallisée; *q b*, quartz pyramidé; *esq q*, quartz fins dans l'opale isotrope; *qm*, quartz polycristallin en mosaïque; *q mic*, quartz allongé de micaschistes; *Op hy*, opale hyaline; *q*, quartz; *mi*, microcline; *Ox*, oxyde noir opaque; *z at*, zone d'attaque du quartz; *Ch v*, chlorite verte; *fc*, fibres claires différenciées; *gl op*, hyalite d'opale en globoïde; *Op hy*, opale hyaline centripète; *lg*, liséré fibreux de goethite; *Op j cl*, opale jaune clair.

Fig. 5. — Niveau D : Grès tourmalinifères et brèches rouges à calcédoine.

tm, traînées, particules microminérales; *act*, tourmalines aciculaires ou tourmalines ferromagnésiennes (indicolite); *qp*, quartz fracturés et polymorphes réduits à l'état d'esquilles hétérométriques (1 à 10 μ); *Op gl*, opale globulaire; *md*, microdébris de roches; *q auth*, quartz authigénique; *t*, tourmaline avec auréole pléochroïque; *Op*, opale servant de centre à l'incrustation; *Ind*, début d'induration ferrugineuse périhyalitique; *Ch*, chloritoïdes (rôle important dans l'édification du cortège minéralogique d'association); *tp*, traces de percussion; *d sq*, damourite; squelettes d'orthoses; *Alu q*, alvéoles de quartz à nombreuses concavités (reliquats de contexture magmatique); *m m*, microfissures médianes avec remplissage microcalcédonitique.

rouges incorporées dans le détritique. Il y a lieu d'y voir deux faciès : l'un à légère induration ferrugineuse localisant divers niveaux de paléosols, l'autre à cuirassement superficiel dur, à débris de carapaces anciennes se retrouvant ici, sous la forme de nodules gréso-hématitiques à teneur en fer plus importante que dans le sédiment qui les a consolidés.

La continuité entre le substratum et la première zone est marquée par un socle finement diaclasé à fissures colmatées de dépôts calcitiques, magnésiens verdâtres ou blanchâtres, de joints d'oligiste; les argiles d'apport non alluvial sont à structure partiellement conservée. Des plaquettes brunes, rouges, jaunes sont associées aux roches altérées schisto-cristallines ferritisées.

Toutes ces variations verticales de texture sont indiquées dans la coupe Sud-Est — Nord-Ouest (*fig.* 1) allant de la cote 279 à la cote 180 de la vallée de la basse Aumance au niveau de Hérisson.

Les zones successives, analysées en lames minces effectuées dans les prélèvements correspondant à ces divers niveaux, font ressortir des caractères minéralogiques qui sont précisés dans la légende des figures 2 à 5.

Conclusion. — Le sidérolithique rouge est dominé à sa partie supérieure par des phénomènes de ferritisation, de concrétionnement de calcédoine, d'authigénisation, de goethitisation, de micro-oolithisation. Mais la latérisation intégrale n'a pas eu lieu, la migration de la silice hydratée a été insuffisante et il n'y a pas eu concentration d'hydroxydes d'alumine dans une argile résiduelle comme cela se passe en Afrique et qui conduit à la formation de latérite tropicale.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(*Laboratoire S. P. C. N., Faculté des Sciences, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Rabotage basal ou troncature basale ? Réflexions sur les charriages cisaillants.* Note (*) de M. **François Ellenberger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'auteur propose de remplacer l'expression « rabotage basal » par celle, uniquement descriptive, de « troncature basale »; ce type de structure paraît, en effet, issu souvent, sinon toujours, de charriages cisaillants et ne devrait alors rien à la friction mécanique.

a. Rappel historique. — C'est à Paul Fallot qu'on doit le terme de *rabotage basal*, qui a connu une grande fortune depuis sa définition initiale en 1944 [(1), (2)]. On sait que ce terme qualifie un type particulier de structures, « cas particulier de la tectonique du second genre »; la surface de base du massif charrié, plane ou gauche, ne correspond pas à une surface structurale; elle tranche obliquement les couches, les structures internes de la nappe.

Paul Fallot n'affirme certes pas explicitement que cette ablation s'est faite par usure mécanique, sous l'effet de la friction inhérente au transport tangentiel; quelques expressions pourraient cependant le laisser entendre : « Certaines parties [des couches inférieures de la série secondaire subbétique, charriée sur du Trias gypsifère] ont subi, dit-il, *une forte usure basale* (3), principalement dans les zones synclinales où la pression était la plus forte, et elles ont été rabotées en biseau » [(2), (3)]. Plus loin il parle de « plis qui reposent, *usés en sifflet* (3) sur les marnes bariolées gypsifères ». Cependant, avec sa lucidité coutumière, le grand tectonicien remarque : « Toutefois une question se pose : que sont devenus les débris résultant de ces arrachements ? ».

Les auteurs français qui, depuis 1944, ont décrit des structures de « rabotage basal » adoptent en général une semblable attitude de prudence. M. M. Mattauer en décrit dans les nappes sud-telliennes des exemples particulièrement frappants : ainsi de grands lambeaux allochtones de Flysch, dont les couches monoclinales tranquilles reposent par la tranche sur le substratum, sans couche-savon, sans mylonites d'aucune sorte. Cet auteur, tout en utilisant les termes de *rabotage basal* et *d'ablation basale* se demande : « Que sont devenus tous les produits de cet arrachement ? Il est pour le moment impossible de répondre.... Il est plus logique de penser qu'au moins dans certains cas la surface de décollement coupait originellement les bancs en biseau. Les unités tectoniques ne seraient ainsi que de gigantesques « loupes de glissement » détachées de zones se surélevant continuellement et se déplaçant progressivement vers le Nord » (4). Pour nous limiter à un autre exemple, M. A. Caire adopte un point de vue voisin, sans rejeter le rôle localement possible d'écaillages tangentiels antérieurs (5).

....

L'objet de la présente Note est double : d'une part un problème de terminologie, et d'autre part de genèse.

b. La notion de troncature basale. — Afin d'éliminer toute référence, même involontaire, à des mécanismes génétiques, nous proposons de remplacer le terme de rabotage basal par celui, purement descriptif, de *troncature basale.* On pourra l'employer toutes les fois que la surface de base d'un massif charrié est discordante à ses structures internes, et dans la mesure où l'on ne tient pas à affirmer que cette discordance a été progressivement obtenue par l'usure en cours de transport. Il reste à savoir si une telle ablation par friction, si ce « rabotage » au sens littéral du terme a parfois néanmoins joué son rôle, ou bien si la troncature basale procède essentiellement d'un autre mécanisme.

Paul Fallot remarquait à la fin de sa communication fondamentale ([2]) que « de tels phénomènes » (de rabotage basal) ont probablement joué leur rôle en Provence, en Afrique du Nord, dans le Jura (en profondeur), etc.; qu'ils paraissaient manquer dans les Alpes; mais qu' « on trouverait peut-être des indices d'une tectonique analogue » dans certaines parties de l'édifice hercynien : par exemple dans les écailles de Cabrières et le chevauchement de l'Ardenne au Nord de la fenêtre de Theux. Toutefois la présence du Trias gypsifère sous les masses chevauchantes dans le premier cas, l'absence de toute couche ayant des propriétés analogues dans les deux derniers cas, lui faisait dire que « cette différence ne devra pas être négligée si la comparaison esquissée ici peut jamais être poursuivie ».

Or depuis 1944 une très importante moisson d'observations et de descriptions extraordinairement précises a été fournie par les géologues étudiant la structure fort complexe du bassin franco-belge (Bouroz, Chalard, Stiévenart, Delmer, Graulich, etc.) Cette remarquable tectonique nous paraît hautement instructive à plus d'un titre. Elle a confirmé en tous points les idées de M. Paul Fourmarier sur le rôle fondamental des « *charriages cisaillants* » ([6]). Le charriage du Midi ou du Condroz et les grandes failles de charriage en avant de lui présentent toutes de la façon la plus nette le phénomène de « *troncature basale* »; et il ne peut en être autrement, comme P. Fourmarier l'a bien montré, puisque ces failles cisaillantes (failles listriques de Marcel Bertrand) ont *sectionné* toutes les structures.

Le stade embryonnaire du phénomène est manifesté par les « failles plates » ou « plats-crains » des mineurs : sensiblement planes avant déformation, elles débitent certains massifs en tranches minces et étendues, chacune ayant un peu glissé vers l'avant sur l'autre, dans une indifférence quasi totale vis-à-vis des couches dures ou tendres. Chaque compartiment présente à sa base la troncature basale, à son sommet une *troncature sommitale.* Les rejets de ces « failles plates » s'amortissent en avant; il s'agit évidemment d'une conséquence mineure de la tectonique de grands

charriages cisaillants, dont le déterminisme par compression et resserrement tangentiels nous semble difficilement contestable.

Ainsi donc, tout charriage cisaillant s'accompagne nécessairement, dès l'origine, d'une troncature basale, qu'il s'agisse d'écailles mineures ou de vastes recouvrements du type Silvretta, Jotunheimen, etc. La réciproque est-elle vraie ? Cela voudrait dire que toute troncature basale implique l'existence, ailleurs, d'une troncature sommitale complémentaire là où est restée la patrie ou mieux la *souche* du massif charrié : que ce soit le dos d'une écaille sous-jacente ayant pris du retard, ou un autochtone décapité, caché loin en arrière et en profondeur. On notera que, même dans les unités à « rabotage basal » sur sole de Trias gypsifère, on ne signale aucune déformation plastique des roches et des couches tronquées. Or il en est précisément de même en régime de charriages cisaillants, tels que ceux du bassin franco-belge. Dans tous les cas le charriage est postérieur à la tectonique plus souple qui avait donné les plis droits ou couchés : que ceux-ci aient été ensuite « usés » ou plutôt, à notre avis, sectionnés; les masses minérales se comportaient comme étant rigides.

c. Le chaînon de Saint-Chinian. — Dans les Cobières et le bas Languedoc, les études en cours (M. Mattauer, F. Proust, D. Comte, P. Ch. de Graciansky, etc. et l'auteur) multiplient les exemples d'écailles à « rabotage basal », reposant souvent, mais non toujours, sur une semelle de Keuper ([7]). Or nos études inédites dans le chaînon de Saint-Chinian paraissent appuyer notre thèse (toutes les masses charriées à « troncature basale » auraient d'abord été cisaillées mécaniquement). En effet, on y observe, d'une part de très beaux exemples du prétendu « rabotage basal » à la base de klippes isolées ou d'écailles de grand style (« Nappe de Cazouls ») ([8]) et, d'autre part, tous les stades embryonnaires du phénomène de cisaillement tangentiel avec troncature basale mécanique (failles subhorizontales en ciseau). Ces cisaillements, lorsqu'on peut les dater, sont postérieurs à une phase de plissement de couverture de style « jurassien » avec décollement au niveau du Keuper; ils se sont produits près de la surface (déjà pénéplanée, et ne paraissent guidés ni par le Keuper, ni par d'autres terrains incompétents.

d. Conclusions. — Cet exemple nous atteste que, même dans une structure comprenant le Trias gypsifère, des surfaces de cisaillement subhorizontal ont pu se développer tardivement au travers du bâti en sectionnant les anticlinaux et synclinaux préexistants.

Avec A. Caire ([5]) on peut certes admettre que les structures de « rabotage basal » puissent résulter d'une convergence entre divers processus : mais un seul est jusqu'ici clairement démontré et c'est le cisaillement mécanique. Nous sommes tenté d'affirmer que *toute écaille, toute nappe à troncature basale procède, au moins au stade initial, de failles cisaillantes subhorizontales*

et que celles-ci sont issues de la *compression tangentielle* d'un bâti déjà structuré. La gravité, si elle a joué un rôle dans le déplacement des masses, n'est intervenue qu'après les cisaillements.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) P. FALLOT, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 240.

(2) P. FALLOT, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (5), 14, 1944, p. 11-28.

(3) C'est nous qui soulignons.

(4) M. MATTAUER, *Étude géologique de l'Ouarsenis oriental, Algérie* (*Thèse*, Paris, 1957, p. 466 et 518).

(5) A. CAIRE, *Étude géologique de la région des Biban* (*Algérie*) (*Thèse*, Paris, 1957; *voir* notamment p. 642, *fig.* 123). L'auteur dit cependant avoir observé localement des roches broyées à la base des lambeaux « rabotés », et des « copeaux » tectoniques incorporés dans la semelle triasique sous-jacente.

(6) P. FOURMARIER, *Principes de Géologie*, 3e éd., 1949 (*voir* par exemple p. 519).

(7) P. CH. DE GRACIANSKY, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 4, 1962 (sous presse) (avec discussion entre MM. Caire, Ellenberger, de Graciansky, etc.).

(8) *Voir* F. ELLENBERGER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 712 (Note préliminaire actuellement dépassée).

(*Laboratoire de Géologie structurale*, 24, *rue Lhomond, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge des marnes noires de la région du lac Saint-Point (Doubs).* Note (*) de Mme **Solange Guillaume**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Il résulte de l'étude de deux coupes et de plusieurs prélèvements que la limite Albien-Cénomanien doit être placée dans la partie supérieure des marnes noires dites du « Gault ».

Le ruisseau de la Source Bleue (lac de Saint-Point, Doubs) donne, en aval de la scierie, une coupe du Cénomanien et de l'Albien. De haut en bas :

6. *Calcaires blancs crayeux*, affleurant directement sous la scierie. Leur faune est abondante ([1]) : *Schlœnbachia varians* Spath, *Mantelliceras hyatti* Spath, *M.* sp., *Schlothemia* cf. *subvarians* Spath, *Sch. subtuberculata* Shape, *Turrilites tuberculatus* Bosc, *Inoceramus virgatus* Schlüter, *I. cripsi* Martel, *Nautilus* gr. *elegans*, *Thalmaninella* sp., *Rotalipora cushmani* (Morrow), *Brotzenella berthelini* Keller, *Textulariella cretosa* Cush., *Pernerina* sp.

Elle indique un âge cénomanien certain, moyen ou plus élevé.

5. *Calcaires crayeux blancs* affleurant 10 m environ en aval du pont. Leur microfaune est abondante et nettement cénomanienne : *Rotalipora cushmani* (Morrow), *R.* sp., *Thalmaninella* sp., petites Globigérines, *Globigerinella* sp., *Arenobulinina* gr. *anglica* Cush., *A. chapmani* Cush., *A.* sp., *Textulariella cretosa* Cush., *Gavelinella cenomanica* Brotz., *Eggerella* sp., *Hastigerinella simplicissima* Magné et Sigal, *Tritaxia pyramidata* Reuss, *Tristix excavata* Reuss, *Gyroidina* sp., *Cytherelloides* cf. *chapmani* (J. et H.), *Bairdoppilata* (cf. ?) *pseudoseptentrionalis* Mertens, *Schuleridea jonesiana* (Bosq.), *Cythereis* sp. gr. *reticulata* J. et M., *Centrocythere concentrica* (Reuss), *Protocythere jonesi* Trieb., *P. triebeli* Deroo, *Bythoceratina* cf. *umbonata* (Williamson).

4. *Grès verdâtres* affleurant au niveau de l'eau, directement sous les calcaires crayeux précédents. La microfaune est caractérisée par la prédominance des *Arenobulina* : *A. macfadyeni* Cush., *A. chapmani* Cush., *Flourensina* sp., *Tritaxia pyramidata* Rss., petites Globigérines.

L'épaisseur de ce niveau semble très faible, inférieure à 1 m. Dans le ruisseau, quelques mètres en aval, ont été trouvées quelques Ammonites ([2]) : *Ostlingoceras puzosianum* d'Orb., *Deiradoceras* sp., un fragment de *Anisoceras picteti* Spath, *Douvilleiceras* sp.

Ces formes cassées et usées indiquent des remaniements et un âge Albien supérieur; elles ont été signalées par les anciens auteurs dans les couches gréseuses (Vraconien) de la Vraconne. Leur gangue et leur remplissage permet de les rapporter aux grès précédents.

3. *Marnes noires* constituant le fond du lit du ruisseau. Un prélèvement effectué à quelques mètres de celui des grès a livré une belle microfaune dans laquelle coexistent des faunes de l'Albien moyen typique (Hoplitien)

et d'autres déjà cénomaniennes : *Vaginulina discors* var. *gracilis* Marie, *Citharina* gr. *arguta* Rss., *Neoflabellina* aff. *asiatica* (Fursenko), *Glomospirella gaultina* (Berth.), *Gavelinella* cf. « *Cibicides* » *riplevensis* Berry, *G.* sp., *Rotalipora cushmani* (Morrow), *Arenobulinina anglica* Cush., *A.* cf. *sabulosa* Chapm., *A.* aff. *macfadyeni* Cush., *Tritaxia* cf. *tricarinata* Rss., *Gaudryina* sp., *Ataxiogyroidina* sp.

Bien que le prélèvement ait été fait dans le lit du ruisseau, les conditions d'affleurement ne permettent pas d'attribuer ce mélange de faune à une pollution de l'Albien par le Cénomanien qui affleure en amont. Il faut, logiquement, admettre que ces marnes noires se situent, au point de vue âge, à la limite Albien-Cénomanien.

2. *Marnes noires* formant, à 40 m environ en aval du prélèvement précédent, un paquet glissé dans le lit du ruisseau et venant de la rive droite. Ce sont des marnes noires, encore recouvertes de glaciaire; décollées des grès sous-jacents, elles représentent donc la base des marnes et ont une microfaune typiquement albienne : *Vaginulina discors* var. *gracilis* Marie, *Citharina* aff. *d'Orbignyi* Marie, *Lenticulina secans* Rss., *L. gaultina* Berth., *L. acuta* var. *erecta* Perner, *Gavelinella intermedia* (Berth.), *Haplophragmoides excavata* var. *ombilicata* Dain, *H.* cf. *paralius* Skolnick, *H.* cf. *darwini* Dain, *H. formosum* Bolin, *H. dickinsoni* Crespin, *H.* cf. *kirki* Wickenden, *Glomospirella gaultina* (Berth.), *Ammodiscus* cf. *bartinensis* Hucke, *Tritaxia* sp., *Frondicularia parkeri* Rss., *F.* sp., *Neoflabellina asiatica* (Fursenko), *Nodosaria prismatica* Rss.

1. *Grès verts* affleurant sur 2 m d'épaisseur. Comme celle des grès supérieurs, la microfaune de ces grès verts, relativement pauvre, est caractérisée par les *Arenobulimina* : *Arenobulimina* aff. *preslii* (Reuss), *A.* aff. *conoidea* (Perner), *A.* cf. *obesa* (Reuss), *A. macfadyeni* Cush., *A. chapmani* Cush., *Gavelinella cenomanica* Brotz., *G.* aff. *baltica* Brotz., *Gaudryina gradate* Berth., *Tritaxia pyramidata* Rss.

La macrofaune est rare : *Nucula pectinata* Sow., dents de poissons.

Dès 1849, C. Lory [3] avait observé à Oye et Pallet que le « Gault » était composé de trois assises, deux de grès verts, chacune de 1,50 m environ séparées par une assise de marnes bleues plastiques de 8 m. C. Lory cite dans les deux couches de grès, mais sans préciser leur provenance exacte : *A. mamillaris* Schlot., *A. lyeilli* Leym, *A. milletianus* d'Orb., *Inoceramus concentricus*, *Avellana incrassata* d'Orb.

Le ruisseau du Saut, à Oye et Pallet, a dégagé en X = 903,7 et Y = 213,60 le contact entre les marnes noires et les calcaires crayeux blancs. La coupe s'établit de bas en haut :

— *Marnes noires* visibles sur quelques centimètres; la microfaune est abondante et cénomanienne : *Rotalipora cushmani* (Morrow), *Thalmanninella brotzeni* Sigal, *Th.* sp., *Globigerina infracretacea* Glæssner, *Gavelinella cenomanica* Brotz., *G.* cf. « *Cibicides* » *ripleyensis* Berry, *G. cara* Bukalova, *Arenobulinina* cf. *d'Orbignyi* Rss., *A. macfadyeni* Cush., *A. chapmani* Cush.,

Eggerella trochoides (Rss.), *Tritaxia pyramidata* Rss., *Tristix excavata* (Rss.), *Gyroidina nitida* Rss., *Sacacerania* gr. *bononiensis* (Berth.), *Plectina ruthenica* (Rss.), *Spiroplectammina elongata* Barnard, *Marssonella oxycona* Rss., *Cytherella* ex gr. *ovata* Rœmer, *Schulleridea jonesiana* (Bosq.), *Centrocythere denticulata* Mert., *Protocythere* ? *triebeli* Deroo, *Pr. jonesi* Trieb., *Cythereis reticulata* J. et H.

— *Marnes blanchâtres glauconieuses et sableuses*, de quelques centimètres d'épaisseur. La microfaune comprend : *Rotalipora cushmani* (Morrow), *R.* gr. *globotruncanoides* Sigal, *R. reicheli* Mornod, *Thalmaninella brotzeni* Sigal, *Th. greenhornensis* (Morrow), *Th.* sp., *Globotruncana* gr. *stephani* Gandolfi, *Globigerina infracretacea* Glæssner, *Gavelinella cenomanica* Brotz.. *Arenobulimina* cf. *d'Orbignyi* (Reuss), *A. Chapmani* Cush., *A. anglica* Cush., *Tritaxira pyramidata* Rss., *Tristix encavata* (Reuss), *Vaginulina recta* Rss., *V.* gr. *arguta* Rss., *Frondicularia* cf. *plana* Karrer, *Eggerella trochoides* (Rss.), *Cytherella* ex gr. *ovata* (Rœmer), *Schulerides jonesiana* (Bosq.), *Bairdia pseudoseptentrionalis* Mert.. *Protocythere jonesi* Trieb., *Pr.* (cf. ?) *lapparenti* Grosd.

— *Marnes blanchâtres* contenant des fragments de calcaire crayeux.

Elles mesurent quelques centimètres d'épaisseur et contiennent la microfaune suivante : *Rotalipora* gr. *apenninica* (Renz), *Gavelinella* cf. « *Cibicides* » *riplevensis* Berry, *Flourensina* aff. *intermedia* ten Dam, *Arenobulinina chapmani* Cush., *A.* cf. *d'Orbignyi* (Rss.), *Tritaxia pyramidata* Rss., *Gaudryina gradata* Berth., *Marssonella* cf. *ellisoræ* Cush., *Frondicularia* cf. *filocineta* Rss., *Vaginulina recta* Rss., *Cytherilla* ex gr. *ovata* (Rœmer), *Bairdoppilata pseudoseptentrionalis* Mert., *Schuleridea jonesiana* (Bosq.), *Neocythere vanveeni* Mert., *Cythereis nuda* J. et H., *Cythereis* ex gr. *reticulata* J. et H., *Monoceratina* (?) ex gr. *umbonata* (Joras), *Protocythere auriculata* (Corn.), *Pr. jonesa* Trieb.

— *Calcaires blancs crayeux* du Cénomanien identiques à ceux de la Source Bleue.

En conclusion, la série de la région du lac de Saint-Point s'établit ainsi, de bas en haut :

— *Grès verts inférieurs, albiens* : Ils représentent l'équivalent du conglomérat des Grangettes ([4]) et des niveaux détritiques de Boujeons, ou sont à peine plus récents. Leur épaisseur, certainement faible, est impossible à évaluer.

— *Marnes noires* représentant le faciès classique du « Gault ». La base est albienne et le sommet cénomanien. A Oye et Pallet, affleure l'extrême sommet. Les marnes noires, avec une microfaune à affinité cénomanienne, ont été retrouvées en particulier aux Grangettes (902,28-210,28), à Boujeons (896,38-202,22) et dans le talus de la route Lods-Longeville (896,75-233,60) ([5]).

Ailleurs elles sont albiennes (Saint-Point, Morteau, etc.), mais comme elles n'y forment que des affleurements très restreints, l'hypothèse d'un âge cénomanien pour le sommet de la formation ne peut être exclue.

Il faut noter que les Ammonites trouvées dans les marnes indiquent, en général, un âge albien inférieur à moyen, mais leur mauvais état de conservation amène à admettre au moins un remaniement sur place.

— *Grès verts supérieurs* : ils sont l'homologue du Vraconien par leur faciès et leur macrofaune, mais ils sont datés du Cénomanien par leur microfaune et leur position (ils reposent sur et sous du Cénomanien).

— *Calcaires crayeux blanc* du Cénomanien moyen à supérieur.

(*) Séance du 1er juillet 1963.
(1) Déterminations de N. Grekoff, J. Sigal et J. Sornay.
(2) Déterminations de R. Casey.
(3) C. Lory, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (2), 6, 1849, p. 690.
(4) S. François, *Bull. Soc. Hist. nat. Doubs*, 59, 1955, p. 57.
(5) S. François, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 94.

(Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne.)

GÉOLOGIE. — *Nouvelles données sur la géologie de l'extrémité sud-orientale du massif de l'Argentera (Alpes-Maritimes).* Note (*) de M. **André Guillaume**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Mise en évidence de niveaux d'âge paléocène très probable dans la couverture du massif de l'Argentera. Conséquences paléogéographiques.

Le « massif cristallin externe » de l'Argentera-Mercantour supporte une couverture sédimentaire couronnée par le flysch de type « grès d'Annot ». Il est admis généralement, et principalement après les recherches récentes de A. Faure-Muret et de P. Fallot, que des calcaires du Crétacé supérieur sont, dans ce massif, surmontés directement par des formations d'âge éocène élevé. Un niveau plus ou moins conglomératique à *Microcodium*, d'âge quelque peu discutable, s'intercale souvent entre ce Crétacé certain et ce Tertiaire daté. Il est admis ainsi qu'il existe une lacune du Paléocène marin sur le pourtour de l'Argentera. Certains auteurs ont cependant envisagé l'existence du Paléocène dans la basse vallée de la Roya (1); mais cette opinion a été vigoureusement combattue (2).

Quelques observations récentes, effectuées à l'extrémité sud-orientale du massif, nous permettent d'apporter quelques éléments en vue de la solution du problème.

L'éperon de la Punta Bussaia, qui s'avance vers le Nord entre le Rio Pratti della Chiesa et le Vle Salanta en direction de Limone Piemonte, est constitué par des sédiments mésozoïques et tertiaires dont l'étude a été abordée à plusieurs reprises [(3) à (8)]. Pour P. Fallot et M. Lanteaume (5), « tout cet ensemble est à peu près autochtone, sauf décollements relatifs ».

La barre calcaire qui constitue le sommet côté 2101, est formée par des calcaires nummulitiques, en général conglomératiques, auxquels sont liées quelques passées gréseuses et des calcschistes à organismes indéterminables qui sont à première vue (sur le terrain) à rapprocher des Bélemnites. Les calcaires à petites Nummulites passent progressivement vers le bas à des calcschistes à points sombres dont le macrofaciès est identique à celui des formations typiquement paléocènes connues dans d'autres unités structurales de la région étudiée. Cette série de calcschistes, bien visible du côté oriental de l'éperon, mesure une vingtaine de mètres d'épaisseur et passe à des calcschistes banaux à faciès du Crétacé supérieur. Plusieurs coupes minces, effectuées dans la partie moyenne de ces niveaux ont été examinées par J. Klaus et J. Sigal, qui en ont remarqué le microfaciès général de Paléocène et y ont noté la présence de Globi-

gérines ornementées, *Globorotalia* cf. *crassata* (*densa*) Cush., *Globorotalia* cf. *pseudomenardii* Bolli, *Globorotalia* sp., et de très rares petites *Nummulites* sp.

Avec quelques réserves, puisque les déterminations ont été faites sur lames minces ([9]), compte tenu du faciès des roches en place, des microfaciès et de la présence de *Glob.* cf. *pseudomenardii* Bolli ([10]), un âge Paléocène peut être attribué à ces calcschistes. L'âge des calcaires supérieurs n'a pu être jusqu'ici établi avec précision.

Ces nouvelles données amèneront à reconsidérer ultérieurement les interprétations structurales jusqu'ici proposées pour ce secteur. En particulier, il faudra probablement envisager l'existence d'un contact anormal entre le « Sénonien » écrasé de la borne LB 184 (virage du chemin) et le Tertiaire de 2101. Remarquons aussi que le faciès des calcaires de la partie septentrionale de la Bussaia s'apparente à celui de la série qui coiffe le Chiamossero.

Il faut d'autre part noter que, pas plus dans l'autochtone de la région d'Entracque que dans l'unité du col de Tende, la présence locale de Paléocène n'avait pu être exclue. On remarquera à ce sujet que dans l'autochtone d'Entracque, la sédimentation de type plutôt pélagique paraît continue du Crétacé au Tertiaire, comme l'avait d'ailleurs noté J. Boussac, et que la présence de *Microcodium* n'y est que problématique.

D'un point de vue plus général, on notera enfin que les synthèses paléogéographiques récentes montrant l'apparition progressive, vers l'intérieur de l'arc alpin, des niveaux paléocènes, à partir du « subbriançonnais interne »-« briançonnais » et en tirant d'importantes conclusions sur l'évolution régionale, devront maintenant être accueillies avec des réserves, surtout si la présence de Paléocène certain se vérifie en plusieurs points de la zone externe, à la suite des nouvelles recherches basées sur l'hypothèse de travail envisagée ici.

La mise en évidence de niveaux d'âge paléocène très probable à la Punta Bussaia montre d'autre part que la paléogéographie était, au moins sur le revers interne de l'Argentera, beaucoup plus complexe qu'on ne l'imaginait jusqu'ici. Pour expliquer les variations brutales observées dans les faciès et les épaisseurs des niveaux du Crétacé supérieur-Tertiaire, il faut admettre, dans l'hypothèse la plus simple, l'existence à ces époques de failles ou de flexures séparant des zones où régnaient des conditions de sédimentation variant considérablement de l'une à l'autre. La partie interne de l'Argentera peut être rangée dans la grande zone instable qui séparait le bloc européen *sensu stricto* du bloc briançonnais.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) A. Boni et M. Vanossi, *Atti Ist. geol. Pavia*, 2, n° 31, 1961 et bibliographie; *voir* aussi A. Boni, *Boll. Soc. Geol. Ital.*, 80, 1961, p. 4 et *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 3, 1962 et bibliographie.

(2) M. LANTEAUME, *Thèses*, Paris, série A, nos 3798 et 4649, 1962, 2 volumes.
(3) A. FAURE-MURET et P. FALLOT, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 52, no 241, 1954, p. 302.
(4) P. FALLOT et M. LANTEAUME, *Ibid.*, 53, no 246, B, 1955, p. 45.
(5) P. FALLOT et M. LANTEAUME, *Ibid.*, 54, no 250, B, 1956, p. 35.
(6) P. FALLOT et A. FAURE-MURET, *Ibid.*, 55, no 252, B, 1957, p. 189.
(7) P. FALLOT et M. LANTEAUME, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 30, 311 et 586.
(8) A. GUILLAUME, *Rev. de Geogr. phys. et Géol. dyn.*, (2), 5, fasc. I, 1962, p. 13.
(9) D'où l'emploi du terme *confer* (cf.).
(10) Jr. S. GARTNER et W. W. HAY, *Ecloq. Geol. Helv.*, 55, no 2, 1962, p. 553 et bibliographie.

(Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne, Paris.)

PÉTROGRAPHIE. — *Une picrite-ankaratrite lamprophyrique, près de Saint-Micaud (Saône-et-Loire).* Note de MM. **Robert Brousse** et **Pierre Nativel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Description d'une roche volcanique, totalement dépourvue de feldspaths, et exceptionnellement riche en minéraux ferromagnésiens, en micas et en feldspathoïdes : haüyne, néphéline et analcime.

Les traces du volcanisme récent sont peu importantes dans le Charollais et en Bourgogne et seuls quelques rares pointements basaltiques, de faible extension, témoignent encore, dans cette portion nord-est du Massif Central, de l'activité éruptive néogène qui n'a atteint son maximum d'intensité que dans des zones plus méridionales, en Auvergne, Forez et Velay.

Plus précisément, le volcanisme de Bourgogne se manifeste à proximité de Couches-les-Mines (Drevin), de Saint-Micaud (les Combats, la Bomme), de Marcigny (Baugy, Chetal, Beluse) et d'Iguerande.

Jusqu'à présent, ces pointements éruptifs, de 100 à 300 m de diamètre, n'ont pas beaucoup retenu l'attention des géologues et l'étude des roches qui les constituent n'a fait l'objet que de brèves publications [(1), (2), (3)].

La lave dont il sera plus particulièrement question dans la présente Note affleure au lieudit « les Combats », à 2 km de Saint-Micaud. Son point de sortie est situé sur le trajet d'une faille, NE-SW, qui met en contact des gneiss du socle, à l'Ouest, et des arkoses triasiques, à l'Est.

La roche est de teinte noire et ne laisse seulement apparaître que quelques mégacristaux d'olivine et de titanoaugite, ayant 5 à 6 mm de plus grande dimension. La pâte, vue au microscope, est holocristalline et composée de cristaux de tailles variées qui peuvent être considérés, soit comme des phénocristaux, lorsque leur dimension excède 0,5 mm, soit comme des microcristaux, lorsqu'ils sont plus petits.

Le pourcentage volumétrique, en ces trois sortes de cristaux, mesuré au compteur de points, peut alors être rapporté comme suit :

Mégacristaux (10 %) : olivine (7,7 %), titanoaugite (2,3 %);

Phénocristaux (18,3 %) : olivine (8,9 %), titanoaugite (7,4 %), titanomagnétite (2 %);

Microcristaux (71,7 %) : titanoaugite (25,9 %), titanomagnétite (16 %), biotite (12,5 %), analcime (6,6 %), olivine (4,2 %), haüyne (3,9 %), néphéline (2,1 %).

L'examen de la composition minéralogique de la lave des Combats permet de mettre en évidence trois caractères qui font de cette lave une roche exceptionnelle, non seulement en France, où ces trois caractères n'ont jamais été associés, mais également dans le monde entier.

Tout d'abord, la haute teneur en olivine, pyroxène, magnétite et biotite permet de rapprocher la lave des Combats (COL = 87) du groupe des *picrites*, roches effusives présentant un caractère holomélanocrate (COL $\geqq$ 90). Ces roches sont extrêmement rares, car elles représentent le terme ultime de l'enrichissement du magma basaltique en cristaux tôt formés. Généralement, en effet, l'accumulation des premiers minéraux consolidés n'est que partielle et l'on ne rencontre habituellement que des roches qui sont mélanocrates (ankaramites, océanites, tokeites). Les rares laves holomélanocrates ne se trouvent guère que dans le cortège des laves feldspathoïdiques, comme à Hawaï et au Kenya par exemple, où l'enrichissement semble être facilité.

Le second caractère intéressant de la lave des Combats fait de cette roche une *ankaratrite*. Il est lié à l'absence de feldspaths et à l'importance du développement des feldspathoïdes. Cette dernière famille de minéraux est d'ailleurs représentée par différents membres. On rencontre, en effet, des prismes trapus et petits de néphéline, des plages xénormorphes d'*analcime* et surtout de parfaits rhombododécaèdres du *groupe sodalitique*. En réalité, seul ce dernier feldspathoïde est nettement apparent, même aux faibles grossissements du microscope. Il s'agit de cristaux, de 0,03 à 0,5 mm, présentant une couleur *violacée à rose lilas* et bordés d'un liséré fumé. De minuscules inclusions d'oxydes de fer sont réparties à l'intérieur des plages colorées, selon un grillage serré, à symétrie ternaire ou quaternaire. Il est à noter que certains cristaux présentent un développement considérable de la bordure fumée et, dans ces cas, ils deviennent noirâtres. Ils sont alors parfois difficiles à distinguer des minéraux opaques qui sont également présents dans la roche.

Pourcentages pondéraux. [Analyse par S. Pignide (4).]	
SiO_2	39,80
Al_2O_3	8,45
Fe_2O_3	6,90
FeO	6,60
MnO	0,15
MgO	15,40
CaO	11,35
Na_2O	2,20
K_2O	1,25
TiO_2	2,00
P_2O_5	0,70
H_2O^+	3,90
H_2O^-	1,00
TOTAL	99,70

Pourcentages de cations.	
Si	38,36
Al	9,58
Fe^{3+}	4,99
Fe^{2+}	5,30
Mn	0,12
Mg	22,27
Ca	11,72
Na	4,10
K	1,54
Ti	1,45
P	0,57

$$R = \frac{K + Na}{K + Na + Ca} \times 100 = 32,49$$

Le troisième et dernier caractère à souligner est relatif à la tendance *lamprophyrique* de la lave des Combats. La roche contient en effet de

nombreuses petites lamelles déchiquetées de biotites (12,5 %), fortement polychroïques.

Il n'est pas inutile de signaler que les deux derniers caractères rapportés se retrouvent assez fréquemment dans le Charollais. Dans cette région, nous avons effectivement pu identifier de nombreuses basanites à néphiline, riches ou non en micas. Ainsi ces laves s'ajoutent à la picrite des Combats pour faire de la zone volcanique de Bourgogne-Charollais une province magmatique riche d'intérêts.

Enfin, l'analyse chimique globale de la roche étudiée, rapportée ci-dessus, confirme le diagnostic minéralogique établi.

La lave des Combats se place, en effet, dans la classification chimico-minéralogique de A. Lacroix, au sein du groupe des *Ankaramites basanitiques* (IV.6'.3'.4). Il s'agit toutefois, ainsi que nous l'avons montré, d'un *faciès hétéromorphe lamprophyrique* d'ankaramites car le potassium disponible participe à la constitution des micas, au lieu d'entrer dans un réseau des feldspaths alcalins.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) A. Lacroix, *Bull. Soc. Hist. Nat. Autun*, 16, 1903.

(2) A. Lacroix, *Bull. Soc. Fr. Minér. et Crist.*, 41, 1918, p. 62-65.

(3) R. Brousse, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, n° 263, 1961, p. 58.

(4) P. Tempier, Diplôme Géol.-Pétr., Clermont-Ferrand, 1962.

(*Faculté des Sciences de Paris, Orsay, Laboratoire de Pétrographie.*)

HYDROLOGIE. — *Valence du sélénium dans les eaux minérales de la Roche-Posay.* Note (*) de M. **Claude Le Peintre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans les sources Saint-Savin, Saint-Cyprien et Du Guesclin de la Roche-Posay, le sélénium est principalement sous forme de séléniate, une petite fraction seulement du sélénium total étant à l'état de sélénite.

En 1909, F. Taboury ([1]) recherchant le sélénium dans les eaux minérales de la Roche-Posay trouva 200 μg/l de sélénium dans chacune des trois sources, mais ne donna pas de précision sur la ou les valences de cet élément. A notre connaissance, ce travail de F. Taboury n'a pas été repris depuis cette date. Dans les eaux naturelles le sélénium peut être à l'état minéral sous forme de Se^{2-} (séléniure ou hydrogène sélénié), Se^{0} (colloïdal), Se^{4+} (sélénite), Se^{6+} (séléniate), ou lié au carbone sous forme organique. La méthode de dosage utilisée ici est celle décrite dans une Note précédente ([2]) : le sélénium doit être amené à la valence 4 + pour réagir sur l'orthophénylènediamine; le piazsélénole ainsi formé est, après concentration, dosé par polarographie.

1. *Dosage du sélénium total.* — Le dosage du sélénium total est basé sur le fait que le mélange sulfonitrique amène tous les états du sélénium à la valence 4 +; il est oxydant par rapport au sélénium élémentaire et organique, mais réducteur vis-à-vis du sélénium 6 +. La réduction des séléniates par le mélange sulfonitrique est mise en évidence de la façon suivante : Évaporer jusqu'à sec 5 ml d'une solution à 20 mg/l de séléniate de sodium dans un appareil Pien ([3]), reprendre par 1 ml d'acide sulfurique concentré et 1 ml d'acide nitrique fumant, chauffer plusieurs fois jusqu'à vapeurs blanches. Après dilution à 50 ml, nous avons polarographié la solution en milieu acide et obtenu la vague de sélénium 4 +. Le dosage nous a montré que la réduction était totale.

Mode opératoire. — La destruction sulfonitrique se fera dans un appareil Pien d'une contenance de 100 ml pour éviter les pertes d'acide sélénieux. Prendre 500 ml d'eau, ajouter quelques gouttes d'une solution de permanganate de potassium N/10 jusqu'à persistance de la coloration violette pour oxyder l'hydrogène sélénié à l'état de sélénium élémentaire. Évaporer jusqu'à 50 ml environ, transvaser dans le matras de l'appareil, évaporer à sec, monter le matras sur l'appareil et reprendre le résidu sec par 2 ml d'acide sulfurique concentré et 1 ml d'acide nitrique fumant. Chauffer plusieurs fois jusqu'à vapeurs blanches abondantes, laisser refroidir, reprendre par 50 à 100 ml d'eau distillée, les vapeurs nitreuses se décomposent alors en acides nitreux et nitrique; l'acide nitreux doit être détruit, car il oxyderait par la suite l'orthophénylénediamine en donnant des dérivés polarographiables qui gênent le dosage; pour cela ajouter 50 mg d'urée qui réagit sur l'acide nitreux en donnant du gaz carbonique et de l'azote ([4]). Échanger les cations de la solution sur résine cationique acide; ajuster à pH 2 par l'ammoniaque.

Faire barboter l'azote, ajouter l'orthophénylènediamine et laisser réagir une nuit sous azote. Faire alors quatre à cinq extractions au chloroforme, distiller celui-ci sur 6 à 7 ml d'une solution normale d'acide perchlorique, ajuster à pH 2 avec l'ammoniaque et polarographier.

2. *Dosage de la somme* Se^{4+} *et* Se^{6+} *après réduction des séléniates par l'acide chlorhydrique.* — Les séléniates sont réduits par l'acide chlorhydrique [*voir* R. Dolique (5)]. Pour cela évaporer 500 ml d'eau à sec, reprendre le résidu par l'acide chlorhydrique au demi, porter doucement à ébullition dans un appareil Pien pour éviter les pertes d'acide sélénieux, diluer, passer sur résine cationique acide et faire l'analyse comme précédemment. On obtient ainsi la somme : sélénite plus séléniate.

3. *Dosage du* Se^{4+}. — Prendre 500 ml d'eau; les passer sur résine cationique acide; ajuster à pH 2; faire trois ou quatre extractions au chloroforme pour extraire les matières organiques; chasser le chloroforme à ébullition; faire barboter l'azote; ajouter le réactif et laisser réagir la nuit sous atmosphère d'azote. Faire le dosage habituel. Dans ces conditions, seul le Se^{4+} présent dans l'eau réagit avec l'orthophénylènediamine; les autres valences ne sont pas dosées.

4. *Séparation de* $Se^{0} + Se^{4+}$, *d'une part et de* Se^{6+}, *d'autre part, par entraînement à l'hydroxyde ferrique.* — Cette méthode est une application analytique des travaux de V. I. Plotnikov (6) sur l'entraînement du sélénium 4 + et 6 + par l'hydroxyde ferrique. Cet auteur a montré que Se^{4+} est entraîné lors de la précipitation de l'hydroxyde ferrique à des pH allant jusqu'à 9,5, tandis que Se^{6+} est entraîné seulement pour des pH allant jusqu'à 7; il est donc possible de séparer les deux valences en faisant une première précipitation à pH 7,5 ou 8, le Se^{4+} est alors seul entraîné; puis une autre précipitation à pH 3 entraîne le Se^{6+}. D'autre part, une étude personnelle nous a permis de montrer que :

a. Les entraînements sont encore valables pour des traces de l'ordre du microgramme par litre;

b. Lors de l'entraînement du Se^{4+}, le Se^{0} colloïdal est, lui aussi, entièrement entraîné;

c. Les sulfates sont entraînés comme les séléniates, c'est-à-dire que les sulfates sont entraînables jusqu'à pH 7, mais l'entraînement des séléniates n'est total que si celui des sulfates l'est également.

d. La floculation en milieu acide est facilitée en portant à l'ébullition sans qu'il y ait pour cela désorption.

Mode opératoire. — Prendre 500 ml d'eau, ajouter 112 mg de fer ferrique (nitrate ferrique), ajuster à pH 7,5-8, laisser floculer, filtrer sur verre fritté de porosité n° 4, sécher, attaquer l'hydroxyde ferrique au sulfonitrique, diluer à 100 ml, détruire l'acide nitreux à l'urée, passer sur résine cationique acide et suivre le processus habituel. Ajouter 112 mg de Fe^{3+} (nitrate ferrique) au filtrat, ajuster son pH à 3, porter à ébullition pour floculer, filtrer, faire une troisième coprécipitation dans les mêmes conditions que la deuxième.

Les deux derniers précipités sont rapidement dissous dans l'acide nitrique, la solution obtenue est alors passée sur résine cationique puis évaporée. Faire alors une destruction sulfonitrique sur le résidu sec. Il est nécessaire de se séparer du fer ferrique, car il empêche partiellement la réduction du séléniate par le sulfonitrique (il en serait de même si l'on faisait la réduction à l'acide chlorhydrique).

Les eaux des trois sources de la Roche-Posay contiennent environ 55 mg/l d'ions SO^{4--}; deux précipitations successives par 112 mg de fer ferrique sont suffisantes pour entraîner intégralement les ions SeO^{4--} et SO^{4--}.

De cette manière il est possible d'obtenir le titre en Se^{+6} et la somme $Se^{0} + Se^{4+}$.

TABLEAU DES RÉSULTATS.

Les concentrations sont exprimées en microgrammes par litre.

Source.	1. Se total (Attaque au sulfonitrique).	2. — $Se^{4+} + Se^{6+}$ (Réduction par cl H).	3. — Se^{4+} (Réaction en direct).	4. $Se^{0} + Se^{4+}$ (Entraînement par Fe^{3+} à pH 7,5).	5. Se^{6+} (Entraînement par Fe^{3+} à pH 3).	6. U.
Saint-Savin	35,5	36	2,7	2,8	33	25
Saint-Cyprien.....	40,5	40	3,2	3,0	36	30
Du Guesclin	40,5	41	4,0	3,5	37	33

5. *Discussion des résultats.* — La précision des mesures sur les nombres des colonnes 1, 2 et 5 est de l'ordre de 3 %; celle sur les nombres des colonnes 3 et 4 n'est que de 10 %. La comparaison des colonnes 1 et 2 nous montre que la somme Se^{2-}, Se^{0}, sélénium organique, ne peut dépasser 1 µg/l, ce qui est de l'ordre des erreurs de dosage. Les colonnes 3 et 4 sont identiques aux erreurs expérimentales près, ce qui confirme l'absence de Se^{0}. La somme des nombres des colonnes 4 et 5 redonne les nombres des colonnes 1 et 2 qu'elle confirme. Le sélénium Se^{6+} est prépondérant, 90 % environ du sélénium total, le reste étant à l'état de sélénite. Ceci est en accord avec le caractère oxydant de ces eaux, l'analyse chimique ayant montré que l'azote est uniquement sous forme de nitrate, l'azote niteux et ammoniacal étant absent. Les taux de sélénium trouvés en 1909 par F. Taboury sont nettement plus élevés que les nôtres. Ceci peut s'expliquer par une évolution des eaux, mais peut-être aussi par le fait que notre méthode de dosage du sélénium est plus précise que celle utilisée par F. Taboury. Les résultats de cette analyse sont une confirmation de *la présence de séléniates dans la nature*, présence déjà mise en évidence par K. T. Williams et H. G. Byers (7) dans certains sols des U. S. A., ainsi que par J. Goni et C. Guillemin (8) qui décrivent des cristaux de séléniates de plomb dans des minerais en provenance d'Argentine et de Bolivie

P. Curie et A. Laborde (9) ayant mis en évidence la radioactivité de ces eaux, nous avons également fait un dosage d'uranium (colonne 6). Ces derniers résultats sont en accord avec le fait signalé par la Commission à l'Énergie atomique américaine (10) : le sélénium accompagne l'uranium dans certaines roches sédimentaires.

(*) Séance du 1[er] juillet 1963.

(1) F. TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1909, p. 865.
(2) C. LE PEINTRE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1696.
(3) J. PIEN, *Ann. Fals. et Fraudes*, 47, 1954, p. 266.
(4) A. WILLEMART et R. CHAUX, *Les grandes fonctions de la Chimie organique*, Dunod, Paris, 1951, p. 730.
(5) R. DOLIQUE, *Ann. Chim. Anal.*, 18, 1936, p. 313.
(6) V. I. PLOTNIKOV, *Zavodskaya Lab.*, 25, 1959, p. 666.
(7) K. T. WILLIAMS et H. G. BYERS, *Ind. and Engin. Chem.*, 28, 1936, p. 912.
(8) J. GONI et C. GUILLEMIN, *Bull. Soc. Franc. Min. Cristall.*, 76, 1953, p. 422.
(9) P. CURIE et A. LABORDE, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 1462.
(10) U. S. Atomic Energy Comm. T. E. I. 440, 1954.

(*Service du Contrôle des Eaux de la Ville de Paris,*
26, boulevard Jourdan, Paris, 14e.)

AÉRONOMIE. — *Émission de la raie verte de l'oxygène en fonction de la latitude.* Note (*) de Mme **Jeannine Christophe-Glaume**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les premières mesures d'intensités de la raie verte faites par Lord Rayleigh et H. S. Jones (1) à plusieurs latitudes, avaient montré une variation en fonction de la latitude. Les intensités mesurées à Terling ($\varphi = 52^o$ N) et Canberra ($\varphi = 35^o$ S) étaient supérieures à celles mesurées à Cape Town ($\varphi = 34^o$ S).

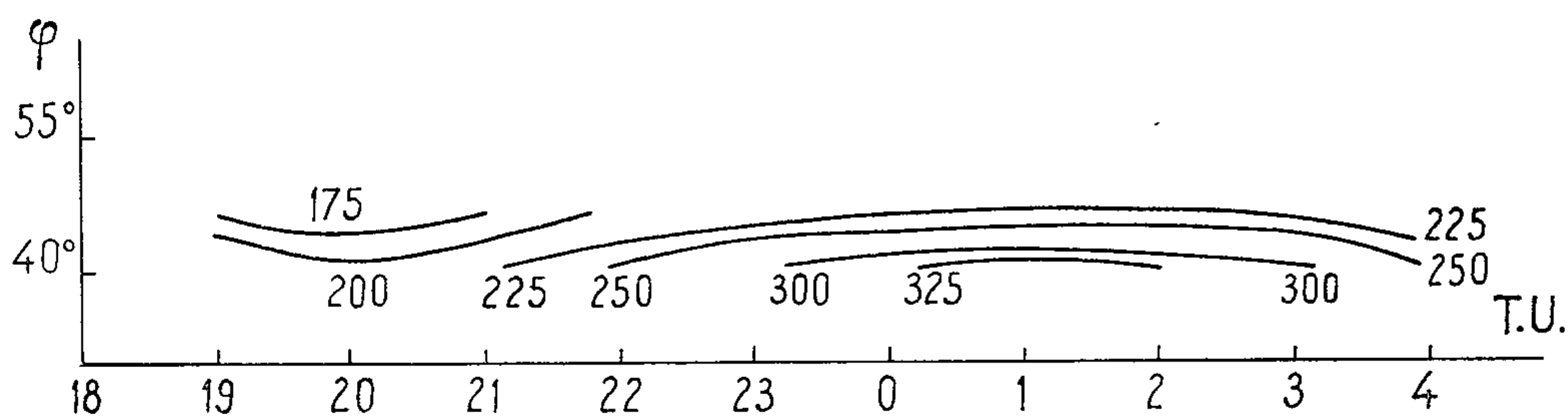
F. E. Roach (2) a mentionné la possibilité d'une zone d'intensité maximale située vers la latitude 38° N. Ce résultat est confirmé par la valeur toujours supérieure des intensités mesurées à l'Observatoire de Haute Provence (φ=43°56′N) comparées à celles mesurées à Tamanrasset (φ=22°47′N) (3). De plus, en Haute Provence, l'intensité mesurée à 75° de distance zénithale, dans la direction Sud est, en général, supérieure à celle mesurée vers le Nord [(4), (5)]. D'après Roach (2) la zone de maximum se déplace au cours de l'année. Dans une Note précédente (6) il a été montré qu'au mois d'octobre 1962, la latitude de ce maximum était de 41° N au voisinage de la longitude 5° E.

De mai 1957 à janvier 1960 inclus, des mesures d'intensités ont été faites d'une manière continue dans la direction du pôle à l'Observatoire de Haute Provence et à Tamanrasset, ainsi que des mesures autour de l'horizon en Haute Provence (9). Ces deux stations sont situées pratiquement sur le même méridien (longitudes respectives : 5° 43′ E et 5° 32′ E). La répartition d'intensité le long de ce méridien peut être représentée en première approximation, par une parabole dont le sommet serait à la latitude de la zone de maximum. Les différents coefficients figurant dans l'équation de la parabole s'expriment à l'aide des rapports d'intensités au Nord et au Sud à 75° de distance zénithale en Haute Provence, et des rapports d'intensité dans la direction du pôle aux deux stations. La différence de latitude des deux points de la couche émissive observés dans les directions Nord et Sud est de 6° (6). Dans le cas des mesures dans la direction du pôle les deux points de la couche sont distants de 20° en latitude. Afin d'éliminer les variations aléatoires d'intensités nous utilisons les valeurs moyennes des rapports d'intensités pour chaque mois. Les latitudes moyennes, de la zone d'intensité maximale, calculées par mois sont les suivantes :

Janvier.	Février.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.
45°5	37°	38°	37°	38°5	55
Juillet.	**Août.**	**Septembre.**	**Octobre.**	**Novembre.**	**Décembre.**
50°	55°5	41°	42°	41°	52°

En réalité, pour le mois d'avril nous avons trouvé la latitude 32°; cette valeur faible comparée à celle de mars et mai est due en grande partie à la position exceptionnelle de la zone de maximum en avril 1958. Ce mois a été le seul en deux ans et demi d'observations, où les intensités mesurées à Tamanrasset aient été supérieures à celles mesurées en Haute Provence. La latitude figurant dans le tableau a été obtenue en supprimant les intensités de ce mois.

Cette étude peut être étendue à l'étude de la variation relative d'intensité avec la latitude pour d'autres régions du globe. Pour cela, nous avons utilisé les intensités ([7]) mesurées aux deux stations soviétiques de Zvenigorod ($\varphi = 55^{\circ}\,42'$ N) et Abastumani ($\varphi = 41^{\circ}\,45'$ N), celles de Rapid City ($\varphi = 44^{\circ}\,02'$ N) et Fritz Peak ($\varphi = 39^{\circ}\,54'$ N) aux États-Unis. De



Courbes d'égale intensité (en rayleighs au zénith)
obtenues à l'Observatoire de Haute Provence
à partir des intensités moyennes de six nuits en février 1961.

même, nous avons utilisé les rapports des intensités mesurées au Japon, dans les directions Nord et Sud à 75° de distance zénithale ([8]). Une courbe de variation au cours de l'année, d'un rapport analogue calculé pour Fritz Peak et publié par F. E. Roach ([2]) a également été utilisée.

La variation relative d'intensité aux stations soviétiques et japonaises confirme les valeurs de la latitude de la zone de maximum trouvée; sa position exceptionnelle en avril 1958 se retrouve également. Dans la moitié des cas, par contre, les valeurs des stations américaines s'écartent des autres d'une façon appréciable. Ceci pourrait laisser penser qu'il existe un effet dû à ce que l'inclinaison magnétique aux stations américaines est, pour une même latitude géographique, différente de l'inclinaison aux stations européennes et japonaises.

Des lignes d'égale intensité peuvent être tracées, à partir des observations faites à 75° de distance zénithale à l'Observatoire de Haute Provence, dans le plan du méridien entre les latitudes Nord 41° et 47° ([9]). La figure représente ces lignes moyennes chiffrées en rayleighs au zénith, pour six nuits de février 1961 (les 13, 14, 15, 17, 18 et 19). La répartition d'intensité autour de l'horizon était sensiblement la même chaque nuit ([10]) en sorte que le graphique est très représentatif des conditions existant

à cette époque. Le tracé des lignes d'égale intensité est en accord avec une zone de maximum située au Sud de la Haute Provence. Ce graphique peut être comparé à celui tracé entre 14°,4 et 25°,4 donné dans (6) qui montre la zone de maximum au Nord de cette dernière latitude.

La présence d'une zone d'intensité maximale de la raie verte est ainsi confirmée ainsi que ses déplacements au cours de l'année. Elle est au voisinage de la latitude 39° au moment des équinoxes, à une latitude plus élevée au moment des solstices, surtout au solstice d'été.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) Lord Rayleigh et H. S. Jones, *Proc. Roy. Soc.*, A, 151, 1935, p. 22.

(2) F. E. Roach, *Proc. I. R. E.*, 47, 1959, p. 267.

(3) D. Barbier, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1559.

(4) D. Barbier, J. Dufay et D. R. Williams, *Ann. Astroph.*, 14, 1951, p. 399.

(5) D. Barbier et J. Glaume, *Ann. Géoph.*, 15, 1959, p. 266.

(6) J. Christophe-Glaume, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 210.

(7) *Annals of the International Geophysical Year*, 24, 1962.

(8) *Absolute intensity of night airglow* (5 577 Å), novembre 1959, Tokyo.

(9) Les intensités mesurées à Tamanrasset sont dépouillées de la contribution due à l'arc intertropical.

(10) La nuit du 15 au 16 n'est prise en considération que jusqu'à 1 h temps universel, un début brusque d'orage magnétique a, en effet, provoqué un renforcement d'intensité appréciable.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude cytologique de la formation des grains de pollen à partir de leurs cellules mères chez* Araucaria columnaris (*Forster*). Note (*) de Mme **Évelyne Hodcent**, présentée par M. Roger Heim.

Cette étude porte essentiellement sur la généalogie des noyaux du gamétophyte ♂ d'*Araucaria columnaris* : la multiplication des cellules prothalliennes, portant leur nombre à 30 au moins, se réalise en grande majorité après l'individualisation de l'initiale de l'anthéridie. Ce fait est interprété comme un cas de surévolution.

A notre connaissance, personne n'a étudié cytologiquement le pollen d'*Araucaria columnaris* (synonyme : *A. cooki*), Conifère monoïque, d'origine néocalédonienne; seuls, Lopriore ([1]), Burlingame ([2]) et Favre-Duchartre [([3]) et ([4])], ont apporté certaines précisions concernant le gamétophyte ♂, respectivement chez *A. bidwilli*, *A. angustifolia* et *A. araucana*.

Notre matériel provient d'un arbre du jardin Carmona à Cascaïs (Portugal) qui portait à un même moment (mi-juillet) des cônes ♂ dont la longueur était comprise entre 2 et 4 cm. Des fragments de ces cônes de différentes tailles ont été fixés aux liquides de Regaud et de Helly.

A sa face inférieure, la microsporophylle porte de six à dix sacs polliniques, de section transversale polygonale. La structure d'un microsporange au stade le plus jeune que nous ayions observé est représenté sur la figure 1 (1). Dès lors, les cellules mères ne sont plus cohérentes, leur membrane bien visible est mince et leur noyau (12 μ) est déjà en début de prophase méïotique.

Au cours de la méïose, le protoplasme des microsporocystes est rétracté à l'intérieur de la membrane squelettique épaissie qui forme alors des replis (*fig.* 1, 3). Au stade diacinèse, le nombre haploïde des chromosomes nous est apparu comme étant de l'ordre de douze. On observe encore quelques mitoses parmi les cellules nourricières. Sur chaque coupe d'un même fragment de cône, on trouve alors tous les stades de la méïose.

Les microspores se disposent selon un tétraèdre (*fig.* 1, 4, 5 et 6), à l'exception de quelques-unes d'entre elles (deux ou trois tétrades par coupe), qui s'associent sur le mode décussé. Du fait que le volume de son contenu s'est accru, la membrane du sporocyste ne forme plus de replis, mais s'applique étroitement contre les tétraspores, dont le protoplasme apparaît encore contracté sur les préparations (*fig.* 1, 4). C'est au moment où les tétraspores sont sur le point de se séparer les unes des autres, que la membrane du sporocyste atteint son épaisseur maximale. Elle est alors tendue, gonflée en quelque sorte autour des tétraspores, lesquelles gardent sur les préparations une forme évoquant la turgescence et possèdent leur propre membrane bien individualisée (*fig.* 1, 5). Les éléments de la tétrade

se séparent après rupture de la membrane du sporocyste, dont on retrouve des débris dispersés dans la cavité du sac pollinique.

A un stade ultérieur, la microspore perd sa forme anguleuse et acquiert un contour proche de celui d'une sphère de 50 à 60 μ de diamètre. La membrane microsporale s'est épaissie, on distingue l'intine et l'exine (*fig.* 1, 7) : la première, grisâtre après nos colorations, est épaisse de 5 μ environ;

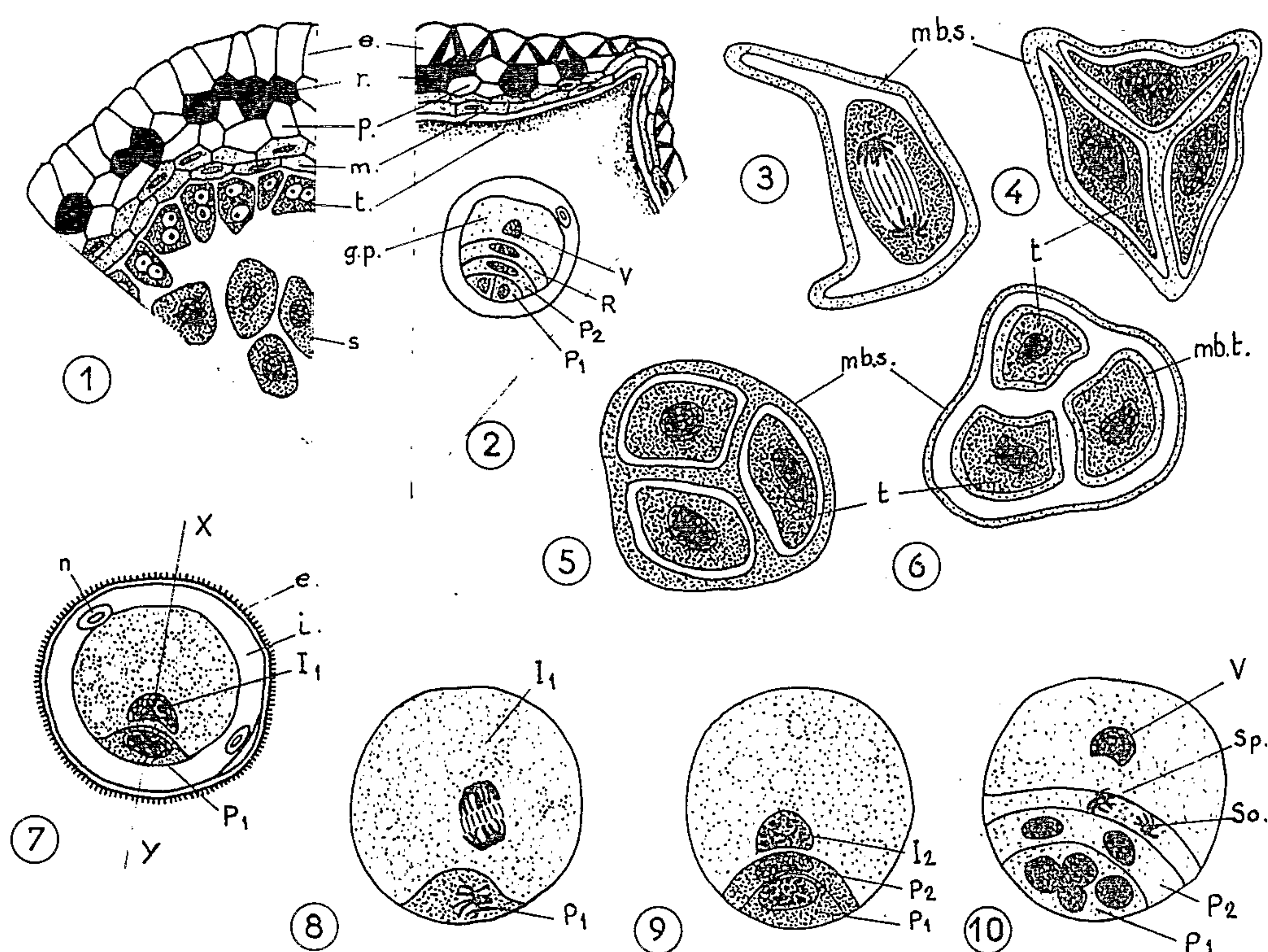


Fig. 1.

1 et 2 (G × 600), portions de sacs polliniques aux stades où ils contiennent des cellules mères (1), des grains de pollen (2); 3, sporocyste en méïose (G × 1000); 4, 5, 6, tétrades (où l'on ne voit que trois des quatre microspores) à des stades de maturité croissante (G × 1000); 7, gamète bicellulaire (G × 1000); 8, deux premières mitoses haploïdes non simultanées (G × 1000); 9, initiale de l'anthéridie formée dans un grain ne comportant que deux cellules prothalliennes (G × 1000); 10, noyaux spermatogène et socle déjà individualisés à côté de six cellules prothalliennes (G × 1000).

on observe à son niveau des nodules de taille variable (entre 3 et 7 μ), annulaires, d'origine énigmatique; l'exine, beaucoup plus mince (1,5 μ), jaune d'or, est hérissée de pointes minuscules et se décolle fréquemment de l'intine (*fig.* 1, 7).

Au stade le plus avancé que nous ayons observé, le microsporange a la structure représentée sur la figure 1 (2). Nous avons observé sur nos préparations un très faible pourcentage de microspores avortées; et, de fait, le nombre des grains sains est approximativement quadruple de celui des microsporocystes.

A la suite de la première mitose, se réalisant selon un axe que nous appellerons XY (*fig.* 1, 7), la microspore est divisée en deux cellules inégales : la plus petite, lenticulaire, à cytoplasme très chromophile, est la première cellule prothallienne P 1; la plus grande cellule, appelée I 2 car c'est la première cellule intermédiaire, possède un cytoplasme moins dense et son noyau, en dôme, coiffe la cellule P 1 (*fig.* 1, 7). Après un temps de repos, les deux noyaux entrent en prophase : l'axe de la mitose de I 1

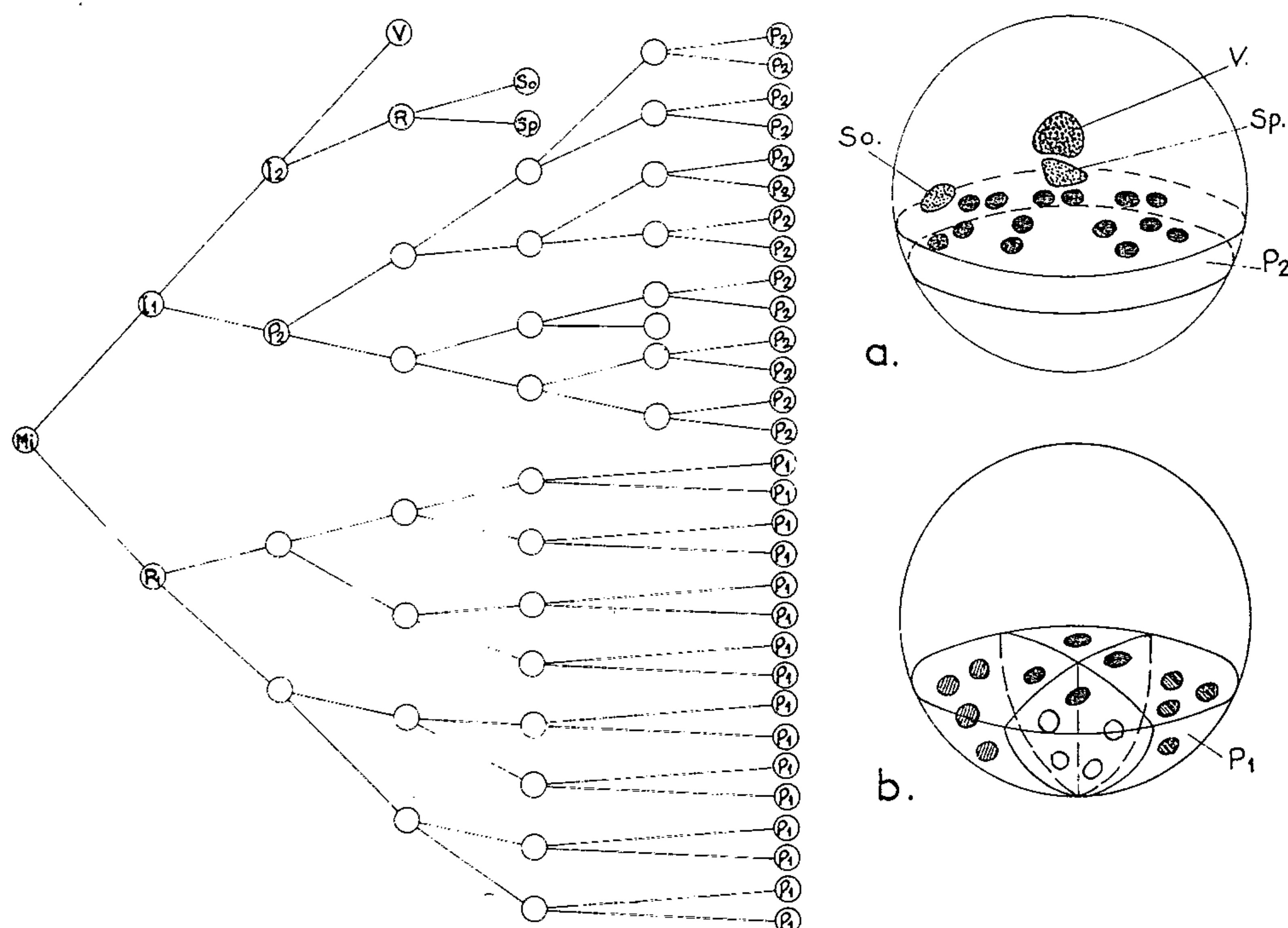


Fig. 2.

1, représentation schématique de la généalogie des noyaux du grain de pollen d'*Araucaria columnaris;* 2, disposition des noyaux dans le grain de pollen : en (*a*), on voit V, Sp, So et la descendance de P 2; en (*b*), la descendance de P 1; e., épiderme; ex., exine; g. p., grain de pollen; i., intine; I 1, première cellule intermédiaire; I 2, deuxième cellule intermédiaire, initiale de l'anthéridie; mb. s., membrane du sporocyste; mb. t., membrane de la tétraspore; n., nodule; P 1, première cellule prothallienne et sa descendance; r., cellule résinifère; R., noyau reproducteur; s., sporocyste; so., noyau-socle; sp., noyau spermatogène; t., tapis nourricier; V., cellule végétative.

est parallèle à l'axe XY, tandis que celui de P 1 lui est perpendiculaire (*fig.* 1, 8). P 1 produit ainsi deux cellules prothalliennes juxtaposées, de tailles égales, séparées par une membrane bien visible. Il se divise en deux cellules inégales : P 2, nouvelle cellule prothallienne, et I 2, séparées l'une de l'autre par une membrane parallèle à celle qui s'était formée entre P 1 et I 1. Il arrive fréquemment que la division de P 1 marque sur celle de I 1 un retard plus ou moins important : par exemple, on observe I 1 en anaphase et P 1 en métaphase (*fig.* 1, 8); ou bien, si l'écart est plus grand, on trouve un stade à trois cellules : I 1 s'est divisé en I 2 et P 2, tandis

que P 1 est encore quiescent (*fig.* 1, 9). La cellule I 2 est assimilable à l'initiale de l'anthéridie, car sa division, réalisée toujours selon l'axe XY, produit, d'une part, l'androgoniale R appliquée sur les cellules prothalliennes et, d'autre part, l'homologue de l'enveloppe anthéridienne, la cellule végétative V, qui coiffe effectivement la cellule R. Suivant les cas, P 2 se divise avant ou (*fig.* 1, 2) après la formation de R. De leur côté, les deux cellules prothalliennes issues de P 1 subissent trois mitoses successives (*fig.* 2, 1), non rigoureusement synchrones à chaque génération, aboutissant à la formation de seize cellules bien ordonnées. Les cellules prothalliennes issues de P 2 se divisent également, produisant au moins quatorze cellules : le nombre minimal de noyaux prothalliens s'élève donc à trente. Ainsi, chez *A. columnaris* au moins, les deux cellules prothalliennes sont pratiquement équipotentes du point de vue de leur descendance, contrairement à ce que supposait Favre-Duchartre (4). La division de R en noyau-socle et noyau spermatogène se produit à un stade plus ou moins précoce : elle a pu être observée dès le stade où P 2 s'est divisé en deux cellules prothalliennes (*fig.* 1, 10). Le noyau-socle, très aplati, glisse sur le bord du dôme formé par les cellules prothalliennes; le noyau spermatogène reste sous le noyau végétatif V; entouré de cytoplasme dense, il a sous une certaine incidence, la forme d'un coin.

A première vue, le grand nombre de cellules prothalliennes des grains de pollen d'*Araucaria columnaris* et des autres espèces de ce genre pourrait être considéré comme un caractère archaïque. Cependant les faits peuvent être interprétés à la lumière de la notion de pseudo-cycle évolutif exposée par Gaussen (5). En effet, chez les plantes vasculaires réellement *primitives*, l'anthéridie ne se différencie qu'après la multiplication des cellules prothalliennes. Le stade *évolué* serait représenté par les plantes, les Abiétacées par exemple, dont le prothalle n'est constitué que par deux cellules (P 1 et P 2). Le pollen des *Araucaria*, dont les nombreux noyaux prothalliens résultent, en fait, de la division des deux cellules P 1 et P 2 *après* le moment où l'initiale de l'anthéridie est formée, réaliserait un pseudo-retour au stade archaïque et représenterait le stade *surévolué*. Ainsi se trouve étayée l'idée émise par Gaussen [(5), p. 465], selon lequel le grain de pollen d'*Araucaria* serait multinucléé par suite « d'un dérèglement surévolutif ou sénile qui ramène à une sorte de prothalle », évoquant quelque peu un phénomène de cancérisation.

(*) Séance du 1er juillet 1963.
(1) *Ber. Deutsch. Bot. Gesell.*, 23, 1905, p. 335-346.
(2) *Bot. Gaz.*, 57, 1914, p. 490-508.
(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4453.
(4) *Ann. Sc. Nat.*, 12e série, 4, fasc. 2, 1963, p. 233-239.
(5) *Précis de Botanique*, 1963, 1039 pages.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Reims,*
3, *rue Vautier-le-Noir, Reims, Marne.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le polymorphisme des leucoplastes dans les méristèmes de jeunes racines d'*Allium cepa *L.* (*Liliacées*) *et de* Raphanus sativus *L.* (*Crucifères*). Note (*) de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Deux sortes de leucoplastes existent dans les jeunes racines d'Oignon et de Radis. Les uns, courts ou filamenteux mais de taille relativement faible, ont un contenu granulaire osmiophile. Les autres, plus volumineux, ont une substance fondamentale moins dense. L'existence de types intermédiaires montre que les seconds peuvent dériver des premiers.

Les leucoplastes se distinguent des mitochondries et des bâtonnets par leur forme, leur taille, leur pouvoir élaborateur [Guilliermond ([1]), Gautheret ([2])]. De récentes études électroniques [Strugger ([3]), Caporali ([4]), Whaley, Mollenhauer et Leech ([5])] ont confirmé cette dualité en précisant les ultrastructures des leucoplastes de racines (Lentilles, Maïs, etc).

Dans les racines de germinations d'*Allium cepa* et de *Raphanus sativus*, on retrouve des leucoplastes relativement volumineux (2 ou 3 μ de diamètre), amylifères ou non. Leur contenu peu osmiophile, parsemé de fins précipités, est limité par la double membrane d'enveloppe. Le plaste possède de rares crêtes, dépendances du feuillet interne.

Toutes les cellules du méristème n'ont pas de tels plastes. Ainsi, les assises voisines de la coiffe (Radis) possèdent des organites analogues aux mitochondries et aux bâtonnets (membrane double, crêtes) mais qui en diffèrent par leur substance fondamentale, granulaire et plus dense (fixation osmique). La variété des formes (bâtonnets ou filaments) et des tailles (semblable à celle des mitochondries : 0,5 μ, ou plus grande, 1 à 2 μ de longueur et 0,5 μ de diamètre) en fait un groupe diversifié, et distinct du chondriome proprement dit (*fig.* 1). Certains élaborent des globules lipidiques, groupés en amas (*fig.* 2, *gl*).

Quand la cellule se différencie, les organites osmiophiles grossissent; une ou plusieurs inclusions claires arrondies apparaissent dans la substance fondamentale. En microscopie photonique, on décèle de l'amidon dans les cellules analogues (acide periodique, réactif iodo-ioduré). *Ces organites sont de nature plastidale, comme le prouvent leur structure et leur pouvoir élaborateur.*

Les jeunes racines de Radis et d'Oignon possèdent donc deux catégories de leucoplastes qui diffèrent par leur forme, leurs dimensions et la composition de leur substance fondamentale.

Les caractères ultrastructuraux sont indépendants de la matière d'inclusion (méthacrylate, araldite). Par contre, la fixation par le permanganate de potassium les modifie sensiblement. Même en solution tamponnée, il se produit un gonflement important ([6]). Le permanganate ne stabilise

pas convenablement la substance fondamentale, ce qui supprime les différences entre les deux types de plastes.

En général, les plastes d'une cellule donnée ont tous la même structure (*fig.* 1 à 4). Nous avons observé la transition histologique entre des cellules corticales externes (plastes osmiophiles) et des cellules plus profondes (gros plastes clairs). Dans la région intermédiaire, les plastes avaient un type moyen, avec des zones granulaires denses délimitant des espaces clairs.

De rares cellules ont les deux sortes de plastes (*fig.* 5). En plus des mitochondries (*m*), existent des plastes filamenteux, à substance fondamentale dense (*ld*), pourvus d'inclusions lipidiques, et aussi des plastes plus gros (*lc*), dont le contenu plus clair recèle aussi des globules huileux (*gl*). Les plastes denses semblent donc pouvoir s'hypertrophier, modifier la composition de leur substance fondamentale et prendre l'aspect des plastes clairs. Cette transformation est visible dans les cellules méristématiques de la région moyenne de l'écorce. Elle n'est pas obligatoire, puisque dans d'autres cas (cellules de coiffe), les plastes élaborent de volumineux grains d'amidon, leur substance fondamentale demeurant granulaire et dense.

En conclusion, les cellules méristématiques des jeunes racines de Radis et d'Oignon possèdent bien les deux catégories d'organites : mitochondries et plastes qui paraissent former deux lignées distinctes. Mais ces deux lignées ne sont généralement pas distinctes en microscopie photonique. Or, nous venons de voir qu'il existe dans le méristème des leucoplastes de grandes dimensions, à contenu clair, et d'autres, de dimensions plus réduites, voisines de celles des mitochondries, à contenu dense. En microscopie photonique, les grands plastes clairs ne sont pas apparents; on est amené à penser qu'ils sont confondus avec des vacuoles « méris-

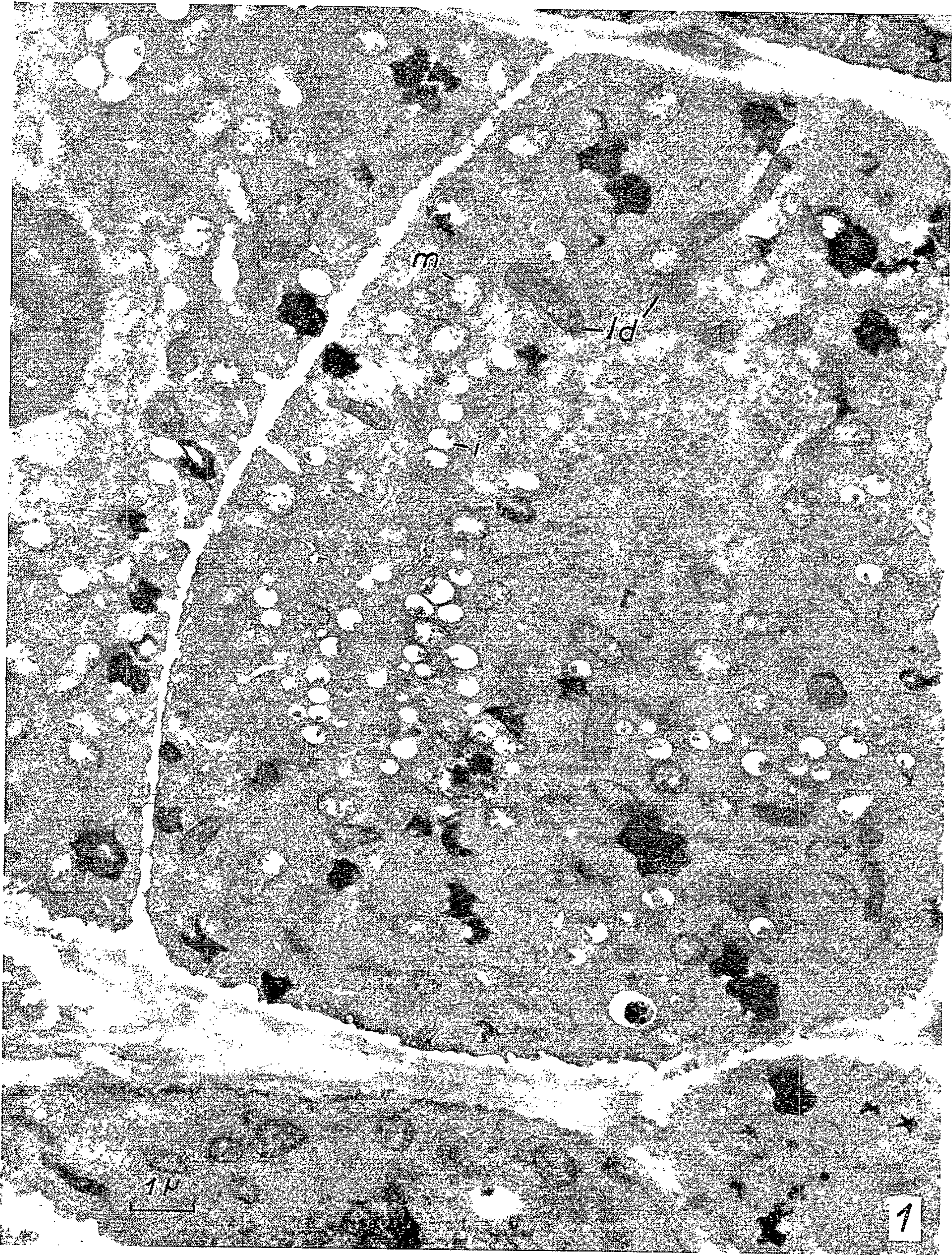
EXPLICATION DES FIGURES.

Cellules méristématiques de jeunes racines de *Raphanus sativus* (Crucifères).
Fixation : acide osmique tamponné, formule de Palade.
Inclusion : araldite. Contrastant : acétate d'uranyle.

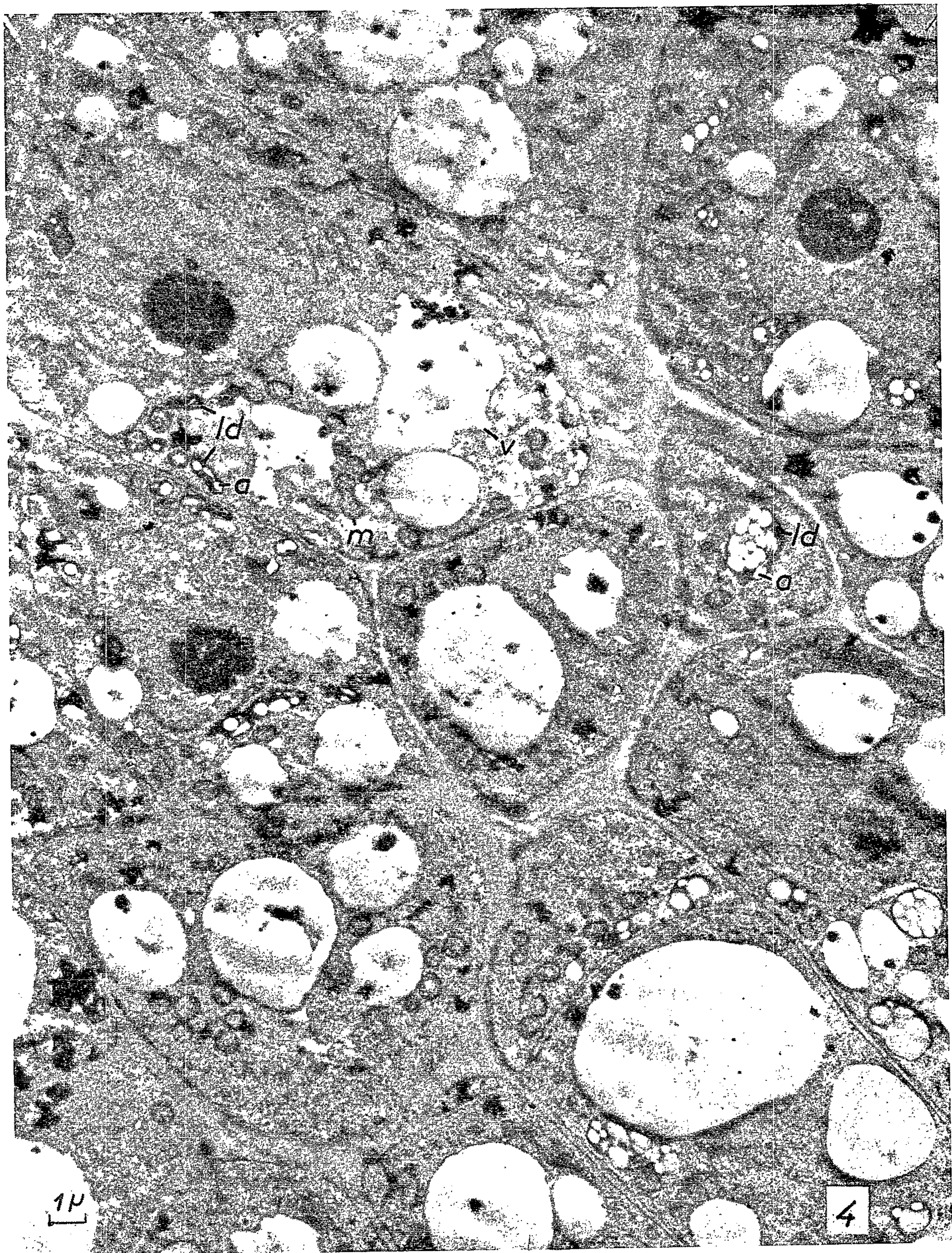
Fig. 1. — Leucoplastes denses (*ld*), osmiophiles, dans des cellules méristématiques corticales. Les uns, courts, arrondis peuvent avoir la forme de bâtonnets sectionnés plus ou moins obliquement; les autres sont filamenteux. Leur substance fondamentale dense les oppose aux mitochondries (*m*). Les nombreuses inclusions claires globuleuses (*i*) ressemblant à de minuscules vacuoles, ne sont pas interprétables actuellement.

Fig. 2 et 3. — Leucoplastes denses plus grossis. La figure 2 représente deux plastes de la région supérieure de la figure 1. L'un a la forme d'un bâtonnet; l'autre est filamenteux. La double membrane enveloppe une substance fondamentale dont les grains (*g*) sont plus petits que les granules ribonucléoprotéiques du cytoplasme (*gr*). Certains leucoplastes élaborent des inclusions lipidiques (*gl*); *d*, dictyosome; *n*, noyau.

Dans ces cellules méristématiques de l'écorce (*fig.* 1 à 3) remarquer l'abondance des granulations R. N. P.


m
ld
r
1 μ
1


d
d
n
m
gl
0,2 μ
2
g
gr
d
c
0,2 μ
3


ld
a
v
m
ld
a
1μ
4


m
lc
gl
ld
c
gl
0,2μ
5

Fig. 4. — Évolution des leucoplastes denses (*ld*) au cours de la différenciation des cellules de coiffe. De multiples grains d'amidon forment des plages claires dans la substance osmiophile des plastes. Les vacuoles (*v*) sont déjà très grandes ; certaines renferment des précipités. L'angle *en haut et à gauche* de la figure est proche du méristème; l'angle *en bas et à droite* est du côté des cellules les plus différenciées.

Fig. 5. — Leucoplastes filamenteux et denses (*ld*), leucoplastes globuleux plus clairs (*lc*) et mitochondries (*m*) dans le cytoplasme d'une cellule méristématique de l'écorce.

tématiques ». Quant aux plastes réduits et denses que les observations en microscopie électronique viennent de révéler, ils se confondent pour la plupart avec les mitochondries qu'on observe dans les préparations « mitochondriales » classiques (Regaud-Meves).

Toutefois, l'existence de formes intermédiaires à l'échelle des ultrastructures montre que *les deux types de leucoplastes ne sont pas indépendants.* Ils représentent plutôt deux aspects dynamiques du fonctionnement d'un même ensemble, probablement en rapport avec la spécialisation histologique précoce des divers territoires du méristème radiculaire.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) *Arch. Anat. microscop.*, 14, 1912-1913, p. 309-428.

(2) *Rev. Gén. Bot.*, 47, 1935, p. 401-421 et 484-511.

(3) *Zeitschr. Naturf.*, 12, 1957, p. 280-282.

(4) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 20, 1959, p. 215-247.

(5) *Amer. J. Bot.*, 47, 1960, p. 401.

(6) *Quart. J. Micr. Sc.*, 101, 1960, p. 241.

(*Laboratoires de Botanique de l'École Normale Supérieure et de Biologie végétale VI du P. C. B.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Vitesse d'absorption et de translocation du* ^{35}S *chez l'Arachide.* Note (*) de M. **Pawel Hanower**, Mme **Janina Brzozowska** et M. **Pierre Prévot**, présentée par M. Raoul Combes.

Le ^{35}S appliqué aux racines de l'Arachide est absorbé et transporté dans la tige avec une très grande rapidité. Après 15 s de contact racines/solution radioactive, une autoradiographie révèle le ^{35}S dans la section supérieure de la tige, ce qui correspond à une vitesse minimale de 40 cm/mn.

Le temps minimal expérimenté pour l'absorption foliaire du ^{35}S est de l'ordre de 5 mn. Après ce délai, on trouve déjà le ^{35}S dans les racines. La vitesse de migration feuilles-racines est donc d'au moins 2 cm/mn.

1. Introduction. — Les nombreux travaux publiés au cours de ces vingt dernières années sur l'absorption et la translocation des éléments minéraux dans les plantes donnent peu de nombres concernant la vitesse de ces phénomènes.

D'après Biddulph [(3), (4)], la vitesse du transport du ^{32}P dans le phloem du Cotonnier est d'environ 1 cm/mn et de 0,75-1,5 cm/mn pour le Haricot; celle du ^{35}S dépasse 0,68 cm/mn; pour le ^{55}Fe, la vitesse est supérieure à 0,71 cm/mn. ^{32}P est considéré comme l'élément le plus mobile parmi ceux qui ont été étudiés (P, S, Ca, Fe).

Selon Arnon (2), la vitesse du transport du phosphore radioactif dans le xylème de Tomate est de 4,5 cm/mn.

Canny (6) critique les résultats de Biddulph et les trouve trop élevés.

Pourtant les vitesses de translocation que nous avons trouvées dépassent largement les nombres ci-dessus.

La présente Note résume nos premiers résultats obtenus sur l'Arachide.

2. Matériel et technique. — Les plantes d'Arachide, variété 28204 (sélectionnées par le C. R. A. de Bambey) ont été cultivées en serre chaude, sur milieu nutritif liquide aéré, type de Long Ashton (8), renouvelé toutes les semaines.

Date de semis : 1er mai 1962; repiquage dans la solution nutritive : 25 mai 1962.

Au stade de six feuilles (30 jours après semis), puis en pleine floraison (80 jours après semis), les plantes ont été mises en contact avec le soufre marqué, sous forme de $^{35}SO_4$, à la dose de 1 mCi/l de solution nutritive. Le ^{35}S s'est ainsi trouvé dilué par le soufre non marqué contenu par la solution nutritive.

Dans le cas de l'absorption radiculaire, les temps minimaux de contact avec ^{35}S ont été de 15 s au stade de six feuilles et 30 s à la floraison.

Immédiatement après son contact avec le soufre marqué, chaque plante a été sectionnée en quatre parties : 1° racines; 2° tige-bas; 3° tige-milieu; 4° tige-sommet. Ensuite les feuilles ont été coupées des tiges dans le

pulvinus pétiolaire. Les racines qui se sont trouvées en contact avec le soufre marqué ont été écartées.

Dans le cas de l'absorption foliaire le temps minimal de contact avec ^{35}S a été de 5 mn. Ce contact a porté soit sur la feuille du sommet, soit sur celle du milieu. Ces feuilles trempaient dans la solution nutritive radioactive tandis que les racines restaient plongées dans la solution nutritive non radioactive. Aussitôt le traitement terminé, la feuille qui trempait dans la solution radioactive a été coupée et écartée. Au même moment les racines ont été coupées et les feuilles séparées de la tige.

Les sections des plantes, séchées à l'air, au laboratoire, ont été mises en contact avec des films « Kodirex » pour radiographies, sans écran, support bleu, émulsion sur deux faces, qui ont été développés après une période de 96 à 98 jours.

Pendant les manipulations toutes précautions ont été prises pour éviter une contamination du matériel par la solution ^{35}S. Les autoradiographies ont montré que les précautions ont été efficaces puisqu'on ne trouve pas de « taches » de contamination. Les impressions de la plaque sont distinctement localisées aux tissus de la plante. Il est important aussi de signaler que, selon toute vraisemblance les racines plongeant en milieu aqueux n'ont pas été blessées et que, par conséquent, l'absorption du ^{35}S n'est pas une succion directe de la solution par le xylème, mais comporte le passage de la solution par la voie normale des cellules corticales.

3. Résultats. — 1° *Absorption radiculaire.* — L'examen des autoradiogrammes révèle que l'absorption radiculaire est quasi instantanée. Après 15 s de contact on trouve du ^{35}S dans les trois sections de la tige et dans la plus jeune feuille en développement. Les autres feuilles ne sont pas encore marquées par le ^{35}S après ce temps si court de contact. Elles ne le seront pas même après un temps de 30 s. L'absence du marquage des feuilles adultes montre bien que l'impression de la plaque par les jeunes feuilles n'est pas un artéfact.

En ne considérant que les deux sections inférieures de la tige la distance parcourue par le soufre marqué, absorbé par les racines pendant 15 s, est de l'ordre de 10 cm dans les plantes à six feuilles et de l'ordre de 20 cm dans les plantes en floraison restées en contact avec ^{35}S pendant 30 s. Par mesure de précaution, nous écartons la section du sommet de la tige de notre calcul, étant donné que la technique de préparation du matériel végétal pour les autoradiogrammes (matériel non fixé au froid mais séché à l'air au laboratoire) permet une translocation ultérieure à l'intérieur de la section. De même, on peut supposer que le ^{35}S ne s'est transporté dans la jeune feuille que lors du séchage.

2° *Absorption foliaire.* — Après 5 mn de contact on trouve ^{35}S dans toute la tige ainsi que dans les racines. En ne tenant compte que de la longueur des tiges à partir de la feuille traitée jusqu'à leur base la distance parcourue par le ^{35}S est de l'ordre d'au moins 10 cm.

En résumé, la rapidité avec laquelle le ^{35}S est absorbé et transporté est au minimum de 40 cm/mn dans le cas de l'absorption radiculaire et de 2 cm/mn dans celui de l'absorption foliaire. On ne peut comparer ces deux vitesses étant donné que les temps de contact avec la solution radioactive sont très différents : 15 s et 5 mn.

4. CONCLUSION. — Ces vitesses de transport sont de beaucoup supérieures à celles notées jusqu'à présent par les auteurs.

Il faut noter que pendant ces 15 ou 30 s, le ^{35}S a non seulement été transloqué sur une distance minimale de 10 à 20 cm, mais aussi a traversé les poils absorbants, l'épiderme, les cellules corticales et l'endoderme jusqu'au xylème du cylindre central.

On a déjà trouvé des vitesses de transport des colorants introduits dans le xylème, comparables à celles observées ici (7).

Les théories actuelles [(1), (5), (7), (8), (10), (11)] sur l'absorption des ions ne permettent pas de rendre compte de la vitesse d'absorption et de translocation dans la racine si l'on suppose que les ions doivent franchir les barrières cytoplasmiques de diverses cellules. On est donc amené à supposer que le transport des ions jusqu'au cylindre central se fait par une autre voie, par exemple les parois cellulaires. Dans ce cas, il faut admettre aussi que la vitesse de transport n'obéit pas aux simples lois de la diffusion, mais serait contrôlée par d'autres facteurs, par exemple des différences de potentiel électrique.

Les résultats rapportés ici ouvrent donc la voie à de nouvelles études sur la translocation des substances minérales.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) W. H. ARISZ, *Bull. Res. Conne. Israël*, B. D., 1960, p. 247.
(2) D. I. ARNON et coll., *Amer. J. Botany*, 27, 1940, p. 791.
(3) O. BIDDULPH et MARKLE, *Amer. J. Botany*, 31, 1944, p. 65.
(4) O. BIDDULPH, *Plant. analysis and Fertilizers Problems*, 1954, p. 7.
(5) H. BURSTROM, *Fortschr. Bot.*, 23, 1961, p. 206.
(6) M. CANNY, *J. Biol. Rev.*, 35, 1960, p. 507.
(7) A. S. CRAFTS et coll., *Water in the physiology of plants*, 1949, p. 169.
(8) E. EPSTEIN, *Amer. J. Bot.*, 47, 1960, p. 393.
(9) E. HEWITT, *J.B.Sc.Ph.D.A.K.C.* [*Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition* (*Comm. Agr. Bureaux*, 189)].
(10) A. L. KURSANOV, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Ser. biol.*, 5, 1962, p. 740.
(11) J. W. MITCHELL, I. R. SCHNEIDER et H. G. GAUCH, *Science*, 131, 1960, p. 1863.
(12) R. N. ROBERTSON, *Biol. Rev.*, 35, 1960, p. 231.

(*Office de la Recherche scientifique et technique d'Outre-Mer et Centre Scientifique et Technique de Bondy, Seine.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la biosynthèse, par transamination, de l'alanine, des acides aspartique et glutamique et sur l'existence de la glutamique décarboxylase chez* Agaricus hortensis. Note (*) de M. **Jean-Claude Latché**, présentée par M. Raoul Combes.

Les acides pyruvique, oxalacétique et α-cétoglutarique entrent dans des processus de transamination enzymatiques conduisant respectivement à la formation d'alanine, d'acide aspartique et d'acide glutamique. Pour chacun de ces cétoacides, différents donneurs possibles du groupement —NH_2 ont été caractérisés. Le carpophore d'*Agaricus hortensis* renferme, en outre, la décarboxylase de l'acide glutamique conduisant à la formation d'acide γ-aminobutyrique.

La mise en évidence d'une transaminase active, catalysant la formation de glycocolle à partir d'acide glyoxylique et d'alanine [1] m'a incité à rechercher l'existence d'autres réactions du même type dans le carpophore d'*Agaricus hortensis*. Je me propose d'exposer dans cette Note les résultats concernant la biosynthèse, par transamination, de l'alanine et des acides aspartique et glutamique. Ces trois aminoacides sont présents à l'état libre et en quantité notable dans le champignon de couche. De plus, les acides pyruvique et α-cétoglutarique, dont l'amination conduit à la formation d'alanine et d'acide glutamique, ont été également caractérisés dans le végétal.

Les carpophores d'*Agaricus hortensis*, choisis au stade « button » [2], sont séchés dans le vide, sur chlorure de calcium anhydre, aussitôt après leur récolte en champignonnière.

Le matériel enzymatique est constitué par 2 ml d'une macération aqueuse à 2 % de la poudre obtenue par broyage des échantillons retenus. Dans certains cas cependant, les aminoacides constitutifs du végétal rendent la mise en évidence des transaminations assez délicate. La macération a été alors remplacée par 10 mg d'une poudre acétonique exempte d'acides aminés, préparée par précipitation à 0°C d'une suspension aqueuse à 4 % du matériel végétal et lavage rapide du culot de centrifugation par l'acétone à 60 %. Des essais préliminaires ont permis de préciser qu'un tel traitement n'altérait pas les possibilités catalytiques envisagées.

On place au bain-marie, à 38°C et pendant 4 h, des tubes contenant, outre le matériel enzymatique, 50 μmoles du donneur éventuel du groupement amino, 20 μmoles d'acide cétonique et 100 μg de pyridoxal-5-phosphate, le milieu étant maintenu à pH 8,5 par l'emploi du tampon d'Atkins et Pantin. Trois essais témoins complètent l'essai principal; dans l'un le matériel végétal a été porté au préalable 30 mn à 100°C afin de détruire les enzymes, dans les deux autres sont respectivement omis l'acide cétonique et l'acide aminé. Volume final des essais : 4 ml. Après défération, on procède à la chromatographie sur papier des acides aminés

des différents milieux réactionnels en utilisant deux systèmes de solvants : phénol saturé d'eau (50-50) ou N-butanol-acide acétique-eau (40-10-50). La révélation s'effectue par pulvérisation des chromatogrammes par une solution de ninhydrine à 0,01 % dans l'alcool butylique normal.

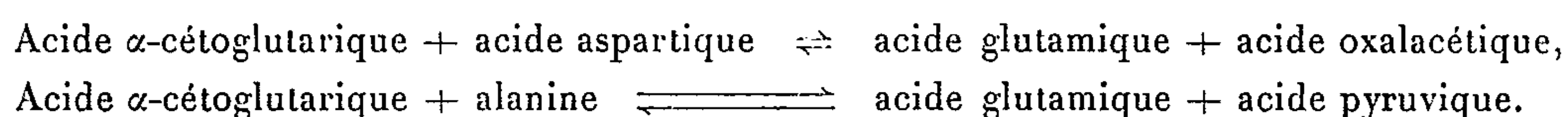
Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

	Transamination avec l'acide		
Donneurs de $—NH_2$.	α-cétoglutarique.	pyruvique.	oxalacétique.
Glycocolle	+	+	—
Alanine	+ +		+
Valine	—	—	—
Sérine	+	+	—
Proline	—	—	—
Lysine	+ +	?	—
Arginine	+ +	+	—
Ornithine	+ +	+	—
Acide glutamique		+ + +	— —
» aspartique	+ + + +	+ +	
» γ-aminobutyrique	+ +	+	—
Glutamine	—	—	—
Asparagine	—	—	—
Urée	+	—	—

Les acides aminés ou amides envisagés comme donneurs possibles du radical $—NH_2$ sont ceux qui ont été mis en évidence en quantité relativement importante dans le champignon de couche ([1]). Il est à noter que, pour les essais dans lesquels le catalyseur a été détruit par la chaleur, il n'a jamais été constaté de formation d'aminoacide : les phénomènes mis en évidence sont donc de nature enzymatique.

Les transaminations intéressant l'acide α-cétoglutarique et, à un degré moindre, l'acide pyruvique, paraissent être un phénomène assez général. L'acide oxalacétique ne conduit, par contre, à la formation d'acide aspartique qu'en présence de deux aminoacides : acide glutamique et alanine. Néanmoins, on doit signaler que, dans les conditions de l'expérience, l'acide oxalacétique est partiellement tranformé en acide pyruvique [ceci a été montré par chromatographie des 2.4-dinitrophénylhydrazones des cétoacides selon la technique d'Isherwood ([3]) modifiée] et ce fait influe vraisemblablement sur les résultats.

Deux systèmes réversibles présentent une importance plus particulière :



Acide α-cétoglutarique + acide aspartique ⇌ acide glutamique + acide oxalacétique,

Acide α-cétoglutarique + alanine ⇌ acide glutamique + acide pyruvique.

Dans les conditions expérimentales retenues, soit à pH 8,5, la formation d'acide glutamique est prépondérante dans les deux cas, mais pour des valeurs inférieures du pH (7,5 à 7,8), la réaction inverse s'effectue de façon préférentielle.

Les carpophores d'*Agaricus hortensis* renferment, en outre, le catalyseur responsable de la formation d'acide γ-aminobutyrique à partir d'acide glutamique. Ceci a été observé au cours des essais précédemment décrits à propos des transaminations, lors de l'addition d'acide glutamique en tant que donneur du groupement amino. L'intensité de la réaction a été mesurée à l'« amino-acid analyzer de Beckman ». Si l'on rapporte les résultats à 1 g de matériel végétal sec, l'addition de 200 μmoles d'acide glutamique provoque, à pH 8 et après 4 h à 38°C, la formation de 76,5 μmoles d'acide γ-aminobutyrique. L'étude plus particulière des conditions d'action de cette enzyme fera l'objet de travaux ultérieurs.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) J.-C. Latché, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2813.

(2) P. B. Flegg et D. G. Gandy, *IIIe Conférence internationale*, in *Mushroom Science*, Paris, 3, 1956, p. 119-128.

(3) *In* K. Peach et M. V. Tracey, *Modern Methods of Plant Analysis*, 2, p. 539.

(*Centre de Physiologie végétale,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'acide gibbérellique sur le « boulage » et la croissance du Crosne du Japon.* Note (*) de M. **Jean Lagarde**, présentée par M. Raoul Combes.

L'action de l'acide gibbérellique sur la dormance du Crosne du Japon (stimulation de croissance, élimination du « boulage ») présente des analogies avec celle du froid, sans être cependant absolument identique à cette dernière.

Les gibbérellines ont été utilisées pour lever la dormance de certaines graines (Laitue), de certains végétaux ligneux (Hêtre, Pommier, Pêcher, etc.) [1], des tubercules [Pomme de terre [[2], [3]], Souchet [4]]. En ce qui concerne la Pomme de terre, leur rôle dans la tubérisation, la dormance et la croissance est actuellement discuté par divers chercheurs [[5] à [8]].

Nous avons, de notre côté, étudié l'influence de l'acide gibbérellique sur la dormance du Crosne du Japon.

Rappelons que les tubercules récoltés à la mi-novembre sont en état de dormance partielle [9] : leur pousse apicale présente alors une croissance faible, et se transforme directement en tubercule (« boulage »).

Le lendemain de la récolte, des lots de tubercules « bouleurs » sont trempés pendant 15 h dans des solutions d'acide gibbérellique (Prolabo à 10 %) de concentrations croissantes : 1, 10, 100 et 1000 mg/l (les témoins étant trempés dans de l'eau distillée). Ils sont ensuite placés à 13-15°, à l'obscurité, dans de la vermiculite humide.

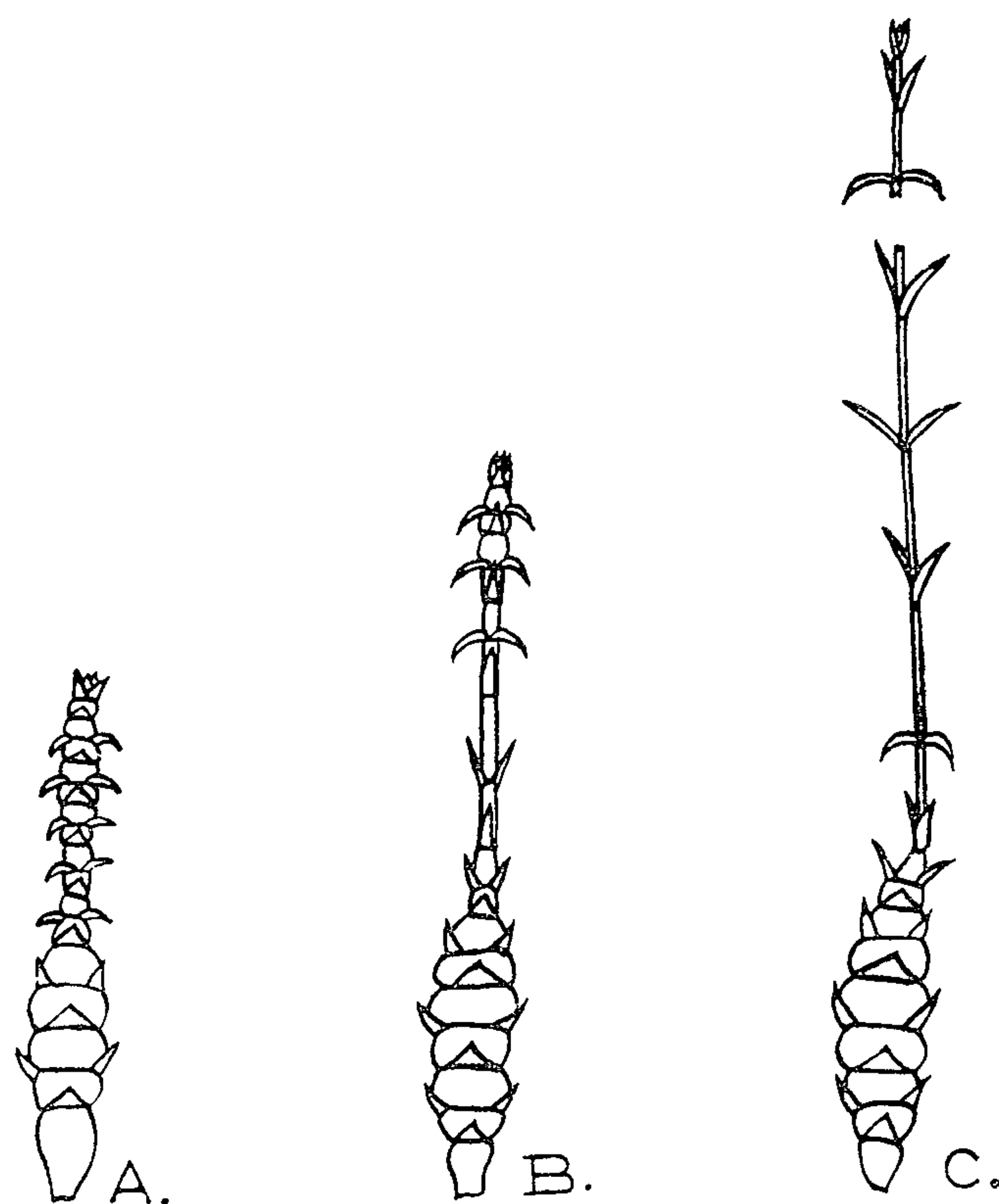
1° Dix jours plus tard, la longueur de la pousse apicale montre déjà un rapport évident avec la concentration d'acide gibbérellique utilisée pour le traitement (seule, la concentration de 1 mg/l semble sans effet) : 14 mm (eau distillée); 16 mm (1 mg/l); 27 mm (10 mg/l); 34 mm (100 mg/l); 63 mm (1000 mg/l). On retrouve cette correspondance pour toutes les mesures effectuées jusqu'à deux mois. Par exemple, après un mois, la taille de la pousse est de : un peu moins de 20 mm (eau distillée); 21 mm (1 mg); 30 mm (10 mg); 51 mm (100 mg); 137 mm (1000 mg).

On enregistre donc, sous l'effet de doses de plus en plus élevées d'acide gibbérellique, une accélération de la vitesse de croissance, qui traduit une élimination progressive de la dormance.

2° Ce phénomène est accompagné d'une disparition graduelle de l'aptitude au « boulage » et de l'apparition du type de croissance normal (*fig.*).

Tous les tubercules trempés dans l'eau distillée ou la solution d'acide gibbérellique à 1 mg/l « boulent ». Avec la solution à 10 mg/l, le « boulage » est encore général, mais les tubercules-fils deviennent plus allongés. L'élimination du « boulage » est totale avec la solution la plus concentrée (1000 mg/l) : les axes sont filiformes; les entre-nœuds sont dépourvus de

renflement, et leur longueur (20-30 mm) excède nettement leur largeur (1,5 mm maximum; parfois moins de 1 mm). Le comportement des tubercules trempés dans la solution de concentration intermédiaire (100 mg/l) est particulièrement intéressant : tous possèdent une portion d'axe normale, où la longueur des entre-nœuds (10-15 mm) surpasse leur largeur (2 à 2,5 mm); mais le sommet de la pousse tubérise à nouveau au bout de quelques semaines.



Action de l'acide gibbérellique
sur la croissance de la pousse apicale de Crosnes récoltés à la mi-novembre :

A. Tubercule trempé dans l'eau distillée : le bourgeon apical donne naissance à un nouveau tubercule (« boulage »).

B. Tubercule trempé dans l'acide gibbérellique à 100 mg/l : une partie de la pousse est normale, mais le sommet tubérise à nouveau.

C. Tubercule trempé dans l'acide gibbérellique à 1000 mg/l : la pousse est filiforme, sans aucune trace de tubérisation.

Ainsi, dans les conditions de notre expérimentation, l'élimination de l'aptitude au « boulage » est :

— impossible avec des concentrations d'acide gibbérellique inférieures ou égales à 10 mg/l;

— définitive (au moins dans les limites de nos observations) avec 1000 mg/l;

— possible, mais réversible, avec 100 mg/l.

....

Une expérimentation faite avec des Crosnes récoltés à la mi-décembre confirme les résultats précédents. Nous avons déjà mentionné (9) le comportement très hétérogène de ces tubercules qui, à 13-15°, peuvent donner, soit des pousses normales, soit des pousses partiellement tubérisées, soit des pousses entièrement tubérisées (l'élimination naturelle de la dormance par le froid est encore incomplète à cette époque).

Ces Crosnes sont trempés pendant 22 h, soit dans de l'eau distillée, soit dans des solutions d'acide gibbérellique à 1, 10 et 100 mg/l. Les concentrations de 10 et 100 mg/l, d'une part font disparaître toute trace de tubérisation, d'autre part stimulent la croissance. Ainsi, après un mois, la pousse apicale mesure : 56 mm (témoins); 83 mm (10 mg); 109 mm (100 mg).

Discussion. — L'action de l'acide gibbérellique sur le tubercule de Crosne nous semble appeler les quelques remarques suivantes :

1° Cette action présente une certaine analogie avec celle du froid. Par exemple, en novembre :

— les faibles concentrations d'acide gibbérellique (10 mg/l), comme les séjours brefs à basse température (15 jours à 5°), améliorent légèrement la croissance, sans éliminer le « boulage »;

— les concentrations moyennes (100 mg/l), comme les séjours de durée intermédiaire (trois semaines) à 5°, favorisent plus nettement la croissance, mais le « boulage » n'est éliminé que partiellement;

— les fortes concentrations (1000 mg/l), comme les séjours prolongés à 5° (minimum de quatre semaines), font disparaître totalement le « boulage », la stimulation de la croissance étant encore accentuée.

2° L'action de l'acide gibbérellique sur le « boulage » du Crosne correspond à une certaine spécificité. En effet, ce phénomène n'est affecté ni par l'éthylène chlorhydrine, ni par la kinétine, ni par les auxines (acide indole-acétique, acide naphtalène-acétique).

Mais l'acide gibbérellique ne remplace pas entièrement le froid. Un traitement de 15 jours-3 semaines à 5° conduit à l'apparition de véritables feuilles pétiolées et de racines. Avec l'acide gibbérellique, les tubercules sont en général dépourvus de racines, et la pousse porte seulement des écailles allongées. Le développement des racines est au contraire favorisé par la kinétine et les auxines.

Sans formuler d'hypothèse précise, on pourrait penser que le froid agit sur un complexe de substances de croissance, et non sur les seules gibbérellines.

3° L'action limitée de l'acide gibbérellique sur la dormance partielle du Crosne pourrait sans doute être rapprochée des résultats obtenus par Rémy (10) avec des plantules de Pêcher provenant de graines insuffisamment mûres. Ces plantules présentent une croissance « paresseuse » due à un reste de dormance, et qui se traduit souvent par l'épanouissement

d'une rosette et des anomalies foliaires. Le froid est actif sur les deux phénomènes. La gibbérelline provoque l'élongation de l'épicotyle, mais est inefficace sur les malformations.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

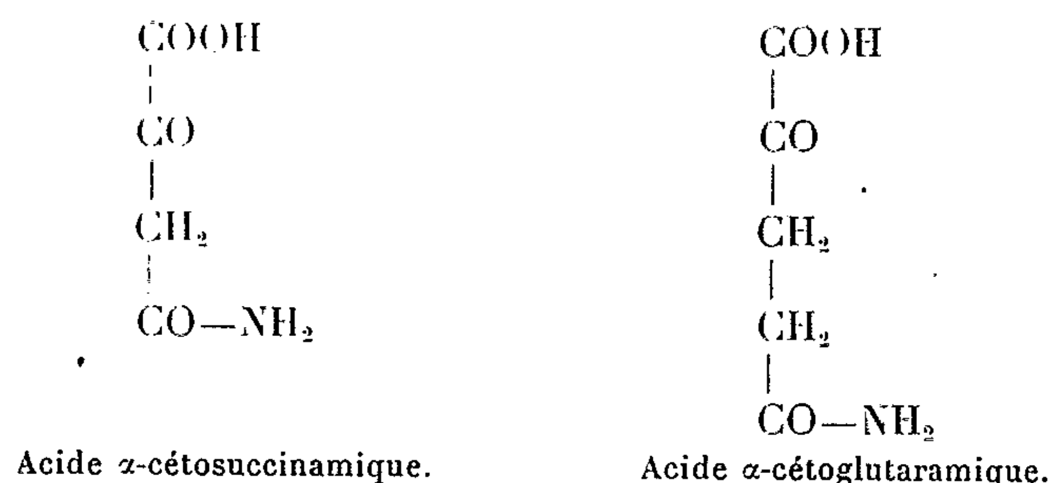
(1) J.-P. NITSCH et C. NITSCH, *Photoperiodic effects in woody plants*, Washington, 1959
(2) H. TIMM, L. RAPPAPORT, L. F. LIPPERT et coll., *Amer. Pot. J.*, 34, 1957, p. 254-260; 37, 1960, p. 357-365 et 403-408.
(3) J. LAGARDE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 582.
(4) M. E. TUMBLESON et THOR KOMMEDAHL, *Bot. Gazette*, 123, 1962, p. 186.
(5) Y. OKAZAWA, *Proc. Crop. Sc. Soc. Japan*, 28, 1959, p. 129-133.
(6) F. HAYASHI et L. RAPPAPORT, *Nature*, 195, 1962, p. 617-618.
(7) L. BOO, *Physiol. Plant.*, 14, 1961, p. 676-681.
(8) L. BOO, *Sv. Bot. Tidskr.*, 56, 1962, p. 192-196.
(9) J. LAGARDE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3882.
(10) P. RÉMY, *Ann. Amélior. Pl.*, 11, 1961, p. 113-298.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme azoté des Gymnospermes. Biosynthèse enzymatique de l'asparagine à partir de l'acide α-céto-succinamique chez* Pinus pinea *L.* Note (*) de M. **Yves Guitton**, présentée par M. Raoul Combes.

Les systèmes catalytiques présents dans les endospermes, en voie de digestion, de *Pinus pinea* L. conduisent, par transamination, à la transformation, *in vitro*, de l'acide α-cétosuccinamique en asparagine. Cette réaction est mise en évidence, pour la première fois, chez les végétaux.

En 1952, A. Meister [1] attire l'attention sur les propriétés des cétoacides analogues de l'asparagine et de la glutamine, l'acide α-cétosuccinamique et l'acide α-cétoglutaramique :



Acide α-cétosuccinamique. Acide α-cétoglutaramique.

Il montre que ces α-cétoacides-ω-amidés sont hydrolysés enzymatiquement par des préparations de foie de Rat pour donner de l'ammoniac, et respectivement les acides oxalacétique et α-cétoglutarique. En outre, l'acide α-cétosuccinamique est susceptible de redonner de l'asparagine par transamination enzymatique avec la glutamine [1] et avec différents acides aminés [2].

L'importance de l'asparagine dans le métabolisme des Conifères a été signalée depuis très longtemps [3], mais l'origine de cette amide pose encore de nombreux problèmes. Dans une Note précédente [4], j'ai fait ressortir le rôle de l'asparagine comme donneur de groupe amino dans les réactions de transamination, réactions au cours desquelles prend naissance l'acide α-cétosuccinamique. Dans cette Note, je me propose de démontrer que les endospermes de *Pinus pinea* L. présentent la propriété de réaliser la biosynthèse enzymatique de l'asparagine à partir de l'acide α-cétosuccinamique.

Matériel et Méthodes. — L'α-cétosuccinamate de sodium a été préparé par oxydation enzymatique de la L-asparagine par la L-aminoacide oxydase de *Crotalus adamanteus*, selon la méthode décrite par Meister [[1], [5]]. Le matériel enzymatique est constitué par les endospermes coiffant encore les cotylédons des plantules de *Pinus pinea* L. âgées de 15 jours. La réaction est effectuée à pH 9, en présence de tampon « tris » 0,05 M. Lesmilieux, renfermant 50 μmol d'α-cétosuccinamate, 25 mg d'endospermes délipidés

et réduits en poudre et 2 ml de tampon, sont placés au thermostat à 35°C pendant 4 h. La formation d'asparagine est suivie par chromatographie sur papier et sur couches minces de gel de silice, et confirmée par analyse à l'« amino-acid analyzer » de Beckmann.

Résultats. — Les analyses effectuées à la suite de ces essais font apparaître, d'une part, une formation nette d'asparagine, formation qui ne se produit pas en absence d'α-cétosuccinamate et, d'autre part, la disparition de l'acide glutamique apporté par le matériel végétal. L'addition d'acide glutamique au milieu réactionnel, en concentration équimoléculaire à celle de l'acide α-cétosuccinamique, provoque un accroissement important de la synthèse d'asparagine. Les essais réalisés à partir de matériel végétal dénaturé par la chaleur confirment qu'il s'agit d'une réaction enzymatique. Dans les conditions expérimentales retenues le pyridoxal-5-phosphate n'est pas nécessaire pour que se produise la réaction.

Les expériences, effectuées en présence de $ClNH_4$, de DPNH et d'ATP dans le but de démontrer une synthèse éventuelle de l'asparagine par amination directe de l'acide α-cétosuccinamique, n'ont pas donné de résultats significatifs.

La formation d'asparagine à partir de l'acide α-cétosuccinamique par les jeunes plantules de *Pinus pinea* L. confirme la position importante de ce cétoacide dans le métabolisme intermédiaire. Ce processus de synthèse, signalé uniquement chez les animaux par Meister et Fraser ([2]), est susceptible de revêtir, chez les Conifères en particulier, un grand intérêt pour la compréhension du métabolisme azoté. Comme nous le préciserons dans une Note ultérieure, l'arginine qui représente chez ces végétaux la plus grande partie de l'azote soluble est à l'origine, par l'intermédiaire de l'acide glutamique, de la synthèse de l'asparagine ([6]).

(*) Séance du 1er juillet 1963.

([1]) A. MEISTER, *J. Biol. Chem.*, 200, 1953, p. 571.
([2]) A. MEISTER et P. E. FRASER, *J. Biol. Chem.*, 210, 1954, p. 37.
([3]) E. SCHULZE, *Z. Physiol. Chem.*, 22, 1896, p. 435.
([4]) Y. GUITTON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2583.
([5]) A. MEISTER, *J. Biol. Chem.*, 197, 1952, p. 309.
([6]) Ce travail a été réalisé avec l'assistance technique de Mlle Annie Miquel.

(Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des rayons X sur les phénomènes de rhizogenèse dans les tissus de Topinambour cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Shankar Narayanaswamy**, présentée par M. Roger Gautheret.

La néoformation des racines est progressivement inhibée par des doses croissantes de rayons X. La susceptibilité des tissus à l'irradiation se révèle maximale environ 8 jours après la mise en culture : la dose minimale requise pour l'inhibition totale de la rhizogenèse est de 400 r, mais on obtient une inhibition partielle pour une dose bien plus faible de l'ordre de 50 r.

On sait que la production de racines par des fragments de rhizomes de Topinambour (Violet de Rennes) peut être induite par la lumière à condition qu'ils soient cultivés dans un milieu renfermant de l'acide naphtalène acétique. Cette rhizogenèse est en outre stimulée par le glucose et s'opère dans certaines conditions de température; l'optimum se situe à 26°C [(1), (2)].

Le processus d'induction rhizogénique ainsi obtenu peut être transmis de tissu à tissu au moyen de greffages et il doit donc faire intervenir des substances diffusibles (3).

On sait, d'autre part, que l'irradiation des rhizomes de Topinambour par les rayons X provoque des altérations des processus de prolifération cellulaire et d'histogenèse manifestés par leurs tissus lorsqu'on les cultive ultérieurement *in vitro* en présence d'auxine (4).

Ceci nous a suggéré d'étudier l'influence des rayons X sur les phénomènes de rhizogenèse manifestés par des fragments de tissus de Topinambour cultivés *in vitro* dans les conditions optimales pour la rhizogenèse. Nous avons opéré de la manière suivante :

Des fragments de rhizomes de Topinambour pesant de 800 à 1000 mg furent ensemencés sur un milieu nutritif gélosé constitué par la solution minérale d'Heller additionnée de 4 % de glucose et de 10^{-6} d'acide naphtalène acétique. Les cultures furent maintenues à 26°C et exposées à la lumière continue (500 à 600 lx); nous avons soumis 18 explantats à chaque condition expérimentale.

Une première série d'essais a consisté à irradier des fragments aux doses de 500, 1000 et 2000 r au moyen d'un tube à rayons X de 250 kV et 12 mA dont les radiations étaient filtrées par 2 mm d'aluminium et 0,3 mm de cuivre; la distance à la source étant de 50 cm, l'intensité du rayonnement était d'environ 100 r/mn.

Les explantats furent soumis à l'irradiation, 2, 4, 8, 12 ou 14 jours après leur mise en culture. Le nombre de racines néoformées par chacun d'eux a été déterminé au bout de 21 jours.

Les résultats de cette expérience, réunis dans le tableau I montrent que l'induction de la rhizogenèse est progressivement inhibée par des doses croissantes de rayons X.

TABLEAU I.

Action des rayons X sur la néoformation de racines par des tissus de Topinambour cultivés in vitro.

Les valeurs contenues dans ce tableau correspondent aux nombres moyens de racines formées par explantat.

Doses de rayons X (rœntgens).	Témoin non irradié.	Temps écoulé entre l'ensemencement et l'irradiation (jours). 0.	2.	4.	8.	12.	14.
0	1,7			-	-	-	-
500	-	0,6	0,8	0,3	0,0	1,7	1,3
1 000	-	0,0	0,4	0,2	0,0	0,3	0,8
2 000	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,4

Cette inhibition est totale aux fortes doses de 2 000 r administrées pendant les 8 premiers jours de culture, mais n'est que partielle si les irradiations sont effectuées au-delà du 12e jour, car à ce moment-là le processus de néoformation est déjà amorcé.

La sensibilité des tissus est maximale aux environs du 8e jour après l'ensemencement pour les trois doses de rayons X utilisées. Lorsque l'application est faite à ce moment, l'inhibition totale est obtenue même avec la plus faible dose (500 r).

Ceci nous a conduit à réaliser une seconde expérience en utilisant des doses échelonnées entre 50 et 800 r, appliquées pendant la période de sensibilité maximale, c'est-à-dire 8 jours après la mise en culture.

Les résultats résumés dans le tableau II indiquent que la dose minimale susceptible de provoquer l'inhibition totale est de l'ordre de 400 r. Aux doses plus faibles (50 à 200 r) l'action inhibitrice exercée par les rayons X sur la rhizogenèse ne varie pas d'une manière notable en fonction de la période choisie pour l'irradiation, mais on observe une inhibition sensible même avec la plus faible dose. Une analyse statistique des résultats a montré que l'inhibition due à la dose de 50 r était significative ($P = 99{,}9\ \%$).

TABLEAU II.

Action de faibles doses de rayons X sur la néoformation de racines par des tissus de Topinambour cultivés in vitro.

Les valeurs contenues dans ce tableau correspondent aux nombres moyens de racines formées par explantat.

Doses de rayons X (rœntgens).	Témoin non irradié.	Temps écoulé entre l'ensemencement et l'irradiation (jours). 4.	6.	8.
0	3,3	-	-	-
50	-	1,7	1,6	2,1
100	-	1,8	1,3	1,7
200	-	0,8	0,8	0,6
400	-	0,9	0,0	0,0
800	-	0,7	0,0	0,0

Si l'on admet comme le suggèrent les expériences de Gautheret que des substances diffusibles jouent un rôle dans l'induction rhizogène, on peut interpréter nos résultats en imaginant que les rayons X auraient pour effet de provoquer leur destruction. La période de susceptibilité maximale à l'irradiation correspondrait alors au moment où l'élaboration de ces substances est maximale. D'autre part, le peu d'efficacité constaté quand les tissus sont irradiés à partir de 12 jours après ensemencement serait due au fait que l'initiation des racines est déjà partiellement effectuée.

On remarque enfin qu'une dose très faible de l'ordre de 50 r suffit à provoquer une inhibition de la rhizogenèse et que le seuil doit être plus bas.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) R. J. GAUTHERET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2791.
(2) R. J. GAUTHERET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1514.
(3) G. SPANJERSBERG et R. J. GAUTHERET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 19.
(4) R. JONARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3603.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, P. C. B., 1re Section.*)

ZOOLOGIE. — *Effets de la décérébration et de l'amputation caudale sur la spermatogenèse d'*Allolobophora icterica *Savigny (Oligochète,* Lumbricidæ). Note (*) de M. **Michel Saussey**, présentée par M. Louis Fage.

L'ablation des ganglions cérébroïdes et sous-œsophagien de même qu'une simple amputation du ver au milieu du corps arrêtent l'évolution spermatogénétique d'*Allolobophora icterica*.

Dans une Note précédente (1), j'ai signalé que l'ablation des centres nerveux antérieurs provoquait chez *Allolobophora icterica* un état de « pseudo-diapause » favorable à l'édification de régénérats postérieurs. L'étude histologique des vers décérébrés, qu'ils soient entiers ou amputés dans leur région caudale, a révélé de profondes altérations de la spermatogenèse. Cependant, en dehors de la résection des centres nerveux, une simple amputation de l'Oligochète, dans la région post-clitellienne, agit sur l'évolution de la lignée séminale.

Je résumerai ci-dessous les premiers résultats d'une étude systématique de la gamétogenèse en fonction de la décérébration, d'une part et de l'amputation, d'autre part.

Matériel et techniques. — Les Oligochètes utilisés étaient tous en phase clitellaire. Opérés et témoins ont été élevés isolément dans des cristallisoirs de 500 ml remplis de terre provenant du lieu d'origine. Un arrosage bihebdomadaire a entretenu l'humidité du milieu d'élevage à un taux élevé. Les cristallisoirs ont été maintenus à 18-20°C (ce qui correspond à peu près aux températures estivales des sols où *A. icterica* vit en Normandie). L'état de l'appareil génital a été contrôlé sur coupes histologiques sériées.

Au cours de l'automne et de l'hiver 1962, puis au printemps 1963, des lots d'*A. icterica* ont subi : 1° l'ablation du système nerveux antérieur (ganglions cérébroïdes et sous-œsophagien, début de la chaîne ventrale jusqu'au sixième segment compris); 2° l'ablation du système nerveux antérieur et une amputation simultanée au niveau de l'intersegment 80/81; 3° une simple amputation entre les segments 80 et 81.

I. *Effets de l'ablation du collier nerveux péri-œsophagien sur la gamétogenèse d'individus entiers.* — Pendant la période de « pseudo-diapause », trois semaines environ après l'ablation des centres nerveux, les vésicules séminales et les cavités cœlomiques des segments testiculaires ne renferment plus que des spermatogonies, des spermatocytes I et des spermatozoïdes; ce qui prouve que les cytes II et les spermatides présents au moment de l'opération ont achevé leur évolution et n'ont pas été remplacés. Les spermatozoïdes forment, dans de nombreux cas, une frange épaisse intensément colorée en noir sur les pavillons des canaux déférents.

Un nouveau contrôle fait six semaines après l'opération révèle un état peu différent. Les figures cellulaires anormales correspondant à une dégénérescence des gonies ou des cytes I sont rares. Les spermatozoïdes persistent toujours dans les vésicules séminales et sur les pavillons des canaux déférents. La gamétogenèse est bloquée : *A. icterica* présente ainsi le même comportement qu'*Eisenia fœtida* Sav. étudié par H. Herlant-Meewis ([2]).

2. *Influence de l'ablation du système nerveux et d'une amputation simultanée.* — Elle ne diffère en rien de celle qui vient d'être décrite.

3. *Effets d'une section pratiquée dans la région post-clitellienne au niveau de l'intersegment* 80/81. — Le niveau de la section correspond à peu près à la moitié du corps; il reste alors 37 segments post-clitelliens (le clitellum occupant les segments 34 à 43). Les effets de l'amputation caudale et de la régénération postérieure consécutive sur la sexualité ont déjà fait l'objet d'investigations chez *E. fœtida* : Liebmann ([3]) constate un arrêt de la ponte pendant environ 15 jours quand la section est pratiquée suivant l'intersegment 50/51. H. Herlant-Meewis ([4]) trouve qu'après section à 1 ou 2 cm de l'extrémité pygidiale, la régénération affecte peu la ponte; l'aspect des vers n'est pas modifié.

Chez *A. icterica,* trois semaines après l'amputation, la spermatogenèse est stoppée. Les testicules ne libèrent plus de gonies. On observe une diminution de la taille des vésicules séminales, particulièrement nette dans les segments 11 et 12. Dans les vésicules séminales et les segments testiculaires ne persistent que des gonies et des spermatozoïdes peu nombreux; les stades intermédiaires : cytes I, cytes II et spermatides font défaut. Contrairement à ce qu'on remarque sur les Lombriciens décérébrés, les gonies sont fréquemment anormales et en cours de dégénérescence. Des spermatozoïdes sont parfois agglutinés sur les pavillons des canaux déférents.

Les témoins qui étaient en pleine activité spermatogénétique, montrent, au contraire, tous les stades de la lignée séminale.

Conclusion. — L'ablation du système nerveux dans la région antérieure, seule ou accompagnée d'une amputation caudale, bloque la spermatogenèse dès ses premiers stades.

L'amputation au milieu du corps arrête également la spermatogenèse, mais les gonies détachées des testicules paraissent alors, pour la plupart, vouées à une dégénérescence.

Il a déjà été mis en évidence ([5]) que l'amputation au milieu du corps était suivie très rapidement d'une vidange partielle des cellules neurosécrétrices cérébrales de type *a*. Cette mise au repos d'éléments neurosécréteurs pourrait être en rapport avec l'arrêt de la spermatogenèse. De nouvelles expériences ont été entreprises, afin de vérifier l'existence d'une telle relation.

(*) Séance du 1er juillet 1963.
(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1363.
(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1405.
(3) *J. Exp. Zool.*, 91, 1942, p. 373-389.
(4) *Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 87, 1956-1957, p. 151-183.
(5) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4078.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

ZOOLOGIE. — *La segmentation dorsale des Myriapodes Chilopodes au niveau de la zone des 7e et 8e segments.* Note (*) de M. **Jean-Marie Demange**, présentée par M. Louis Fage.

Chez les Scolopendromorphes et les Lithobiomorphes la zone comprise entre les 7e et 8e segments est une région perturbée, dans laquelle le développement d'un métamère, correspondant à un segment à petit tergite et celui d'une partie du 7e segment pédifère couvert par un grand tergite, a été inhibé soit complètement, soit partiellement. Certains éléments ou la totalité de ces métamères ne sont pas apparus; ceci explique, en particulier, les anomalies des formules stigmatiques et les anomalies dans l'apparition des segments au cours du développement post-embryonnaire des anamorphes. Les preuves de l'inhibition de ces métamères sont fournies par la musculature longitudinale dorsale qui devient, apparemment, métamérique au niveau des 7e et 8e segments pédifères au lieu de rester diplotergale comme dans toutes les autres parties du tronc. Le développement post-embryonnaire, au cours duquel l'apparition des segments est perturbée [un segment (8e apparent) au lieu de deux naissant (8e inhibé et 8e apparent) à un stade donné] confirme notre hypothèse.

La segmentation dorsale des Chilopodes Scolopendromorphes, Lithobiomorphes et Scutigéromorphes est très particulière car il y a alternance régulière de petits et de grands tergites. Mais, à l'exception des Scutigéromorphes, les tergites VII et VIII sont tous deux de grande surface.

Une seconde particularité de ces Chilopodes réside dans l'ordonnance des stigmates. On rencontre, en effet, chez les Géophilomorphes, une paire de stigmates à tous les segments à partir du deuxième. Chez les Scolopendromorphes ils sont présents de deux en deux segments mais avec une région perturbée située entre les 5e et 8e segments pédifères de telle sorte que la formule peut s'établir ainsi : 3, 5, (7), 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, (22). Les nombres entre parenthèses indiquent la présence de stigmates à ces segments chez certains groupes comme le genre *Ethmostigmus*. Les Lithobiomorphes montrent une formule à peu près identique (1), 3, 5, 8, 10, 12, 14. Chez les Scutigéromorphes les stigmates sont impairs et situés sur les sept grands tergites.

La présence de deux grands tergites successifs (7e et 8e) chez les Scolopendromorphes et les Lithobiomorphes, a toujours attiré l'attention mais aucune hypothèse satisfaisante n'a été proposée jusqu'ici pour expliquer cette anomalie manifestement liée à celle de la formule stigmatique.

Pour essayer d'interpréter les anomalies une étude de la musculature longitudinale dorsale a été faite. Cette musculature peut être divisée en deux couches. Une couche profonde, plurisegmentaire, groupant deux à deux les tergites en diplotergites et une couche superficielle métamérique.

Certains muscles sont mis en évidence et peuvent être qualifiés de typiques des petits tergites. Il s'agit, d'une part, de faisceaux obliques, présents chez tous les groupes étudiés, partant des angles latéraux des seuls petits tergites et d'autre part, d'une paire de muscles en éventail, propres aux Scolopendres et *réunissant* un petit tergite au grand tergite précédent.

Alors que tout le long du corps les combinaisons musculaires se répètent régulièrement, il existe précisément, dans la zone « anormale » des grands tergites VII et VIII, une perturbation très importante : les éléments musculaires de la couche profonde paraissent métamériques et les muscles obliques sont tantôt absents tantôt présents. Chez *Scolopendra* on observe, en outre, les muscles en éventail de la couche profonde réunissant successivement les tergites VII et VIII et VIII et IX entre eux, alors qu'ils devraient se rencontrer de deux en deux segments.

On remarque que les stigmates sont toujours présents dans les segments couverts par un grand tergite, jamais dans ceux couverts par un petit. Or le tergite VII de *Scolopendra* et *Lithobius*, succédant à un petit tergite, ne couvre pas de segment stigmatifère, tandis que le 8e segment est stigmatifère. Par contre, chez *Ethmostigmus*, genre proche de *Scolopendra*, le tergite VII couvre un segment stigmatifère.

Les données musculaires conduisent à formuler trois hypothèses pour expliquer les cas différents de *Scolopendra*, *Ethmostigmus* et *Lithobius*. les Scutigères, dont les tergites sont très régulièrement disposés et où les stomas existent toujours aux segments prévus, pouvant être pris comme référence. Ces hypothèses sont basées sur un phénomène inhibiteur ayant empêché l'apparition d'un métamère ou de différents éléments métamériques comme les stigmates et les appendices.

a. Chez *Lithobius* nous admettons que le tergite VII est un grand tergite duquel est soustrait une portion correspondant aux stigmates et que le segment couvert par le petit tergite a été complètement inhibé. L'absence de muscles obliques caractéristiques de petit tergite ainsi que celle de faisceaux longitudinaux semblent le prouver. Les muscles de la couche profonde paraissent métamériques.

b. Chez *Scolopendra* le problème est différent car les muscles obliques du petit tergite sont présents. Il faut donc admettre que le petit tergite est fusionné au grand tergite VIII. La succession des muscles en éventail de la couche profonde est l'indication de cette fusion. Quant au tergite VII, il a subi la même amputation que chez *Lithobius*.

c. *Ethmostigmus*, dont le segment VII possède une paire de stigmates, montre une musculature différente de *Scolopendra* dans la couche superficielle, par suite de l'absence de muscles obliques du petit tergite. Seul le métamère correspondant au petit tergite a été inhibé.

Ces phénomènes inhibiteurs n'agissent donc pas de la même manière chez tous les Chilopodes; ils peuvent ne pas se manifester, comme en

témoignent les Scutigéromorphes, dont la succession régulière des segments, des stomas et des muscles longitudinaux n'est pas interrompue ni même altérée. Comme il existe des stigmates à tous les segments chez les Géophilomorphes ou certains genres de Scolopendrides comme *Plutonium*, il n'est pas exclu qu'un processus inhibiteur analogue préside à la formation de segments à tergites courts dépourvus de stigmates. Ces segments à l'origine, auraient été des segments stigmatifères à grands tergites dont certains éléments, comme les stigmates et le bord postérieur du tergite par exemple seraient soustraits à l'observation. Les tergites des segments 6, 7, 9, 11, 13 de *Lithobius* ne présentent-ils pas des excroissances dentiformes au bord latéro-postérieur pouvant être interprétées comme des reliques latérales de la portion tergale non apparue ?

L'étude de la musculature n'est pas suffisante, à elle seule, pour étayer les hypothèses proposées aussi avons-nous recours au développement post-embryonnaire anamorphique que les études de K. W. Verhoeff et Y. Murakami ont précisé.

Les Lithobiomorphes et Scutigéromorphes naissent avec un nombre de segments et de paires de pattes inférieur à celui de l'adulte. Ils acquièrent, au cours de mues successives, les segments et appendices qui leur manquent. Or cette acquisition des segments, qui se fait par deux à la fois, subit un changement de rythme précisément au niveau des 7e et 8e segments. Chez les *Lithobius*, par exemple, la larve naît avec sept segments et sept paires de pattes plus une seule paire de bourgeons de futures pattes. Le deuxième stade ajoute deux paires de bourgeons pédifères supplémentaires correspondant à deux segments nouveaux, et la paire de bourgeons du stade précédent se développe incomplètement. C'est au troisième stade qu'apparaît le 8e segment avec sa paire de pattes, cette fois complètement développée. Les stades suivants ajoutent, ensuite, régulièrement deux segments nouveaux et deux paires de pattes. Deux paires de stigmates apparaissent simultanément au deuxième stade alors que les stades suivants n'ajoutent qu'une seule paire à la fois, mais avec, à un stade donné, une lacune correspondant aux stigmates du 7e segment. Une paire de patte (8e) se developpe donc sur plusieurs stades au lieu d'un seul et ceci correspond au résultat visible de l'inhibition, tandis qu'un seul segment apparaît au lieu de deux. De plus un stade du développement n'acquiert aucun stigmate lorsqu'il devrait apporter ceux du segment VIII. Chez *Esastigmatobius*, Lithobiide, *Henicopinae*, la larve naît avec huit segments et huit paires de pattes; les deux grands tergites successifs VII et VIII sont déjà acquis et le décalage d'un segment mentionné chez *Lithobius* s'est donc produit chez l'embryon. On retrouve ainsi, chez un anamorphe, la physionomie de la Scolopendre qui, elle est épimorphe et possède à la naissance le nombre définitif de segments pédifères. Le processus de réduction métamérique est donc stabilisé très tôt dans le développement.

Chez les Scutigéromorphes la première larve naît avec un nombre de segments inférieur à celui de *Lithobius* (4 au lieu de 7) mais possède quatre segments en formation ce qui ramène à huit le nombre des segments comme chez *Lithobius*. Au niveau du 7e segment on observe l'acquisition normale, à la suite d'une mue, des 8e et 9e segments, en même temps, de telle sorte qu'à partir de ce stade la Scutigère présente, à chaque mue, 7, 9, 11, 13 paires de pattes tandis que *Lithobius* ne possède que 7, 8, 10, 12 paires de pattes. On constate néanmoins l'apparition d'un seul segment et d'une seule paire de pattes (5e) au deuxième stade ce qui a pour conséquence un renversement dans l'ordre d'apparition des segments identique à celui de *Lithobius* mais à un stade plus précoce. Aucune perturbation n'est apportée dans la musculature de Scutigère.

La musculature dorso-ventrale appendiculaire confirme notre hypothèse chez *Lithobius* et *Scolopendra* par la persistance ou la disparition de certains muscles appartenant à la paire de pattes, non apparue, du segment inhibé correspondant à celui couvert par un petit tergite.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(*Laboratoire de Zoologie, Arthropodes, Muséum,*
61, *rue de Buffon, Paris,* 5e.)

PARASITOLOGIE. — *Note préliminaire sur l'anatomie et la biologie de* Parvatrema timondavidi *n. sp.* (Trematoda, Digenea). Note (*) de M. **Pierre Bartoli**, présentée par M. Louis Fage.

L'historique du genre *Gymnophallus* Odhner 1900, présenté par Stunkard et Uzmann en 1958 ([1]) montre la confusion qui règne dans la systématique de ce « groupe » homogène constitué de nombreuses espèces. Le genre *Parvatrema* Cable, 1953 ([2]), très voisin du genre *Gymnophallus*, s'en distingue par un pore génital grand, « pit-like », non contigu à l'acétabulum, en avant de celui-ci, par un atrium génital court, un pharynx bien développé et par sa formule excrétrice : $2[(2+2)+2]=12$.

Les recherches que je poursuis sur les distomes de *Mytilus galloprovincialis* du golfe de Marseille m'ont conduit à la découverte d'une métacercaire margaritigène nouvelle que je rattache à *Parvatrema*, genre jamais cité chez les Moules, alors que ce lamellibranche est connu pour héberger *Gymnophallus margaritarum* (Dubois, 1901), *G. duboisi* Dollfus, 1923 et *G. perligena* Palombi, 1940. J'en donne ici une description préliminaire :

Localisation : *inter pallium et conchas*, isolément ou par petits groupes. Le taux d'infestation atteint 60 % à raison de 1 à 40 parasites par Moule. L'enveloppe kystique n'est pas individualisée mais les métacercaires sont entourées d'un sac muqueux à fines striations rayonnantes. La forme du corps est grossièrement losangique, arrondie en avant, pointue en arrière. Longueur : 0,310-0,348 mm; largeur : 0,148-0,256 mm. Les épines, disposées en quinconce, couvrent toute la surface de la cuticule. La ventouse orale, de 0,075-0,081 mm de longueur sur 0,09-0,092 mm de largeur, présente latéralement une paire d'auricules bien développées. Les glandes céphaliques, assez nombreuses mais difficiles à compter, coiffent la ventouse orale. Le prépharynx est absent; le pharynx, ovoïde, mesure 0,027-0,036 mm de longueur sur 0,025-0,032 mm de largeur. Il n'y a pas d'œsophage; au pharynx font suite deux énormes cæcums couvrant le tiers médian et pouvant déborder sur le tiers postérieur. La ventouse ventrale, située à la fin du tiers médian, mesure 0,029-0,037 mm de longueur sur 0,036-0,046 mm de largeur. Les testicules, ovoïdes et symétriques, ont 0,041-0,075 mm de longueur sur 0,025-0,035 mm de largeur. L'ovaire, subcirculaire, situé latéralement et en avant soit du testicule droit soit du testicule gauche, mesure 0,025-0,035 mm. Les follicules vitellogènes, aux limites imprécises, sont groupés en une seule masse, symétrique par rapport à l'ovaire, au contact et plutôt en arrière de l'acétabulum. L'orifice génital est placé à une distance du bord antérieur de la ventouse ventrale égale au diamètre de celle-ci. Le système excréteur comporte 12 paires

de flammes vibratiles, disposées selon la formule $2\,[(2 + 2) + 2]$; la vessie a une forme en « lyre » , caractéristique du groupe, et ses deux branches, remplies de nombreuses granulations brunes, atteignent l'extrémité antérieure du corps.

Diverses tentatives pour obtenir l'adulte chez des poussins ou des cannetons ont échoué. Ces formes adultes, difficiles à retrouver en raison de leur petite taille, ont probablement échappé à mon observation. La culture *in vitro* (milieu de Ringer additionné d'antibiotiques à l'étuve maintenue à 40°C) m'a fourni par contre d'intéressants résultats. L'élévation de la température provoque assez rapidement un accroissement de la motilité ainsi qu'un éclaircissement des granulations remplissant les branches de la vessie. Mais les plus profondes modifications portent sur l'ensemble de l'appareil génital.

Les spermatozoïdes apparaissent en grand nombre, résultat d'une importante gamétogenèse, et remplissent la vésicule séminale; chez certains exemplaires ils atteignent l'atrium génital.

La masse des follicules vitellogènes s'individualise nettement et les cellules vitellines, qui se colorent en jaune, se déversent dans l'utérus sur presque toute sa longueur.

Après cinq jours il y a, chez certains sujets, apparition d'un nombre restreint d'œufs (4 à 8), de 0,01-0,017 mm de longueur sur 0,006-0,011 mm de largeur, à coque transparente et à contours parfois peu réguliers.

Il est intéressant de souligner que, dans ces conditions expérimentales, les divers processus de l'activité génitale (spermatogenèse, vitellogenèse, production d'œufs) sont échelonnés dans le temps.

L'ensemble des caractères morphologiques et anatomiques, tant de la métacercaire que des individus arrivés expérimentalement à maturité, me permettent de séparer cette forme des espèces du genre *Parvatrema*. Elle se distingue de *P. borinquenae* Cable, 1953 ([2]) et de *P. borealis* Stunkard et Uzmann, 1958 ([1]) par sa taille plus importante, la forme et l'étendue de sa vessie différentes; de plus, chez *P. borealis*, les follicules vitellogènes sont répartis en deux masses distinctes.

L'espèce mytilicole du golfe de Marseille se rapproche de *P. donacis* Hopkins, 1958 ([3]) par l'ensemble de ses dimensions, son rapport ventousaire et la forme de sa vessie. Mais les figures données par Hopkins pour *P. donacis* montrent que la taille des cæcums et la distance séparant l'orifice génital du bord antérieur de l'acétabulum sont plus petites, tandis que le diamètre de l'atrium génital est beaucoup plus grand. En outre, l'hôte de *P. donacis* est *Donax variabilis* Say de Mustang Island (Texas).

Je propose pour cette nouvelle espèce le nom de *Parvatrema timondavidi* n. sp.

Je donnerai par ailleurs une description plus complète et illustrée de cette intéressante métacercaire. Des recherches en cours tendent à en élucider le cycle.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) H. W. STUNKARD et J. R. UZMANN, *Biol. Bull.*, 115, nº 2, 1958, p. 276-302.

(2) R. M. CABLE, *J. Parasit.*, 39, nº 4, section 1, 1953, p. 408-421.

(3) S. H. HOPKINS, *Inst. Marine Science*, 5, 1958, p. 301-311.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Marseille.*)

CYTOLOGIE. — *Contribution à l'étude chromosomique de* Jæra marina syei *Bocquet (Isopode Asellote)*. Note (*) de M. **Pierre Lécher**, présentée par M. Louis Fage.

Formule chromosomique de *J. m. syei*, population basque : ♂ $2n = 18$, ♀ $2n = 19$; le sexe ♀ est le sexe hétérogamétique. La formule chromosomique de cette espèce varie en fonction de l'origine géographique de la population considérée.

Les espèces d'Isopodes chez lesquelles des hétérochromosomes ont été mis en évidence sont fort peu nombreuses. Pour cinq espèces de la super-espèce *Jæra marina* (Fabr.) (Isopode Asellote), Staiger et Bocquet ([1]) ont mis en évidence un trivalent sexuel à la méiose ♀ et conclu à une hétérogamétie ♀ ; ce trivalent n'existe d'ailleurs pas chez *Jæra marina posthirsuta* [Lécher ([2]), 1962]. Au contraire, Niiyama ([3]), sur le Flabellifère *Tecticeps japonicus*, a mis en évidence un mécanisme de type XO chez le ♂, donc une hétérogamétie ♂.

Afin d'étayer les conclusions de Staiger et Bocquet relatives à cinq des six espèces de *J. marina*, j'ai repris l'étude chromosomique des *J. m. syei* sur une population récoltée à Haïçabia (côte Basque). Les observations ont été effectuées sur frottis de glandes génitales d'animaux des deux sexes, après fixation puis coloration au Feulgen, au carmin acétique ferrique et à l'orcéine acétique.

Formule chromosomique ♂ : Les divisions spermatogoniales montrent 18 chromosomes; les figures de diacinèse et les métaphases méiotiques présentent uniformément neuf bivalents (*fig.* 1 et 2). Il convient toutefois de signaler qu'on observe dans les cellules de la gaine testiculaire des figures tétraploïdes et aneuploïdes.

Formule chromosomique ♀ : Toutes les préparations étudiées montrent uniformément, à la métaphase et à l'anaphase de la division méiotique, huit bivalents et un trivalent. Étant donné que les centromères ne peuvent être repérés, il est difficile de définir rigoureusement le nombre d'éléments acrocentriques et métacentriques; il semble cependant que tous les bivalents de la garniture sont constitués de chromosomes à deux grands bras, et qu'ils sont donc métacentriques ou submétacentriques (*fig.* 3); le décompte des grands bras chromosomiques (y compris ceux du trivalent) s'élève dans cette interprétation à 18 en nombre haploïde.

L'étude des divisions équationnelles qui suivent les divisions réductionnelles a permis de reconnaître deux types de figures, montrant les unes 9 chromosomes, les autres 10 (*fig.* 4 et 5).

En résumé, chez les femelles, les métaphases de division I montrent huit bivalents et un trivalent, les métaphases de division II, soit 9, soit 10 chromosomes, alors que, chez les mâles, tous les gamètes présentent la même garniture chromosomique.



Fig. 1 à 5.

Jæra marina syei (Population de Biarritz-Haïçabia).

1, métaphase spermatogoniale : 18 chromosomes; 2, métaphase méiotique ♂ : 9 bivalents; 3, début d'anaphase ♀ : 8 bivalents + 1 trivalent (2e élément à partir de la droite); 4 et 5, métaphases II à 9 et 10 chromosomes.

On peut admettre pour formule chromosomique de la population considérée,

$$2n = 16 + ZZ \quad \text{pour les } ♂♂,$$
$$2n = 16 + W_1W_2Z \quad \text{pour les } ♀♀.$$

Ces conclusions concernant l'hétérogamétie ♀ chez *J. m. syei* s'accordent pleinement avec les études cytologiques effectuées en 1954 et 1955 par Staiger et Bocquet (4) sur d'autres populations et d'autres espèces de *J. marina*. Selon ces auteurs, le trivalent résulterait d'une fusion centrique survenue entre un chromosome Z acrocentrique et un autosome également acrocentrique; le chromosome métacentrique ainsi formé s'apparie à la méiose, d'une part avec le chromosome sexuel acrocentrique initialement homologue de Z et devenu W_1, d'autre part avec l'autosome acrocentrique originellement homologue de A et devenu W_2. Étant donné qu'il y a chez le mâle neuf bivalents et chez la femelle huit bivalents plus le trivalent, on peut penser que le mâle est homogamétique pour la fusion qui donna naissance au trivalent de la femelle. L'opinion généralement admise est que si les éléments autosomiques, ou les éléments sexuels euchromatiques se fusionnent relativement facilement, il n'en va pas de même pour les éléments sexuels fondamentaux, sans doute en raison de leur constitution en majeure partie hétérochromatique; il semble que nous nous trouvons ici dans un tel cas : on remarquera que le trivalent présente toujours le même aspect, l'un des éléments apparié au chromosome métacentrique étant plus petit et moins coloré que l'autre.

Les travaux de Niiyama étant également indiscutables, on voit donc que deux systèmes hétérochromosomiques distincts ont pu se différencier chez les Isopodes, Crustacés qui, dans leur très grande majorité — et c'est le cas de *J. posthirsuta* — ne présentent pas d'hétérochromosomes cytologiquement repérables.

Notons enfin que le caryotype des *syei* de la côte Basque est notablement différent de ceux qu'avaient signalés Staiger et Bocquet pour des *syei* de Kiel ou de Wilhelmshaven (Allemagne du Nord) (12 et 13 bivalents chez la femelle en plus du trivalent). En fait, l'analyse de nombreuses populations de *syei* échelonnées sur les côtes continentales d'Europe m'a prouvé qu'il existait, pour cette espèce, un cline chromosomique, reposant sur un mécanisme d'ordre robertsonien, et dont l'étude fera l'objet d'un prochain Mémoire.

(*) Séance du 1er juillet 1963.
(1) STAIGER et BOCQUET, *Experientia*, 10, 1954, p. 64-66.
(2) LECHER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 561.
(3) NIIYAMA, *Cytologia*, 21, 1956, p. 38-43.
(4) STAIGER et BOCQUET, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 90, 1956, p. 1-32.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Ovo-implantation différée et corrélations hypophyso-génitales chez la femelle du Minioptère* (Miniopterus schrebersii *B.*). Note (*) de MM. **Antoine Peyre** et **Marc Herlant**, présentée par M. Robert Courrier.

Le Minioptère se range parmi les Mammifères à ovo-implantation différée. La fécondation et la ponte ovulaire ont lieu en automne mais le blastocyste demeure à l'état libre dans l'utérus jusqu'au moment du réveil printannier qui coïncide avec l'implantation. Au niveau de l'hypophyse, les modifications des cellules LH et des cellules à prolactine concordent avec ce comportement sexuel.

Da Costa ([1]) et Courrier ([2]) avaient déjà signalé la présence de blastocystes libres dans l'utérus de femelles de Minioptère capturées au cours de l'hibernation, Planel et coll. ([3]) avaient suggéré l'hypothèse d'une implantation retardée chez cette espèce.

Un matériel abondant prélevé à toutes les phases du cycle annuel nous a permis de confirmer la réalité de ce phénomène chez le Minioptère capturé dans les grottes des Pyrénées.

Matériel. — 59 femelles adultes ont fait l'objet de cette étude. Nous avons prélevé chez ces animaux, le tractus sexuel et le complexe hypothalamo-hypophysaire que nous avons fixés l'un et l'autre au Bouin-Hollande sublimé. Le bloc hypothalamo-hypophysaire a été débité en série et coloré soit par le PAS-orange G. soit par la technique tétrachrome mise au point par l'un de nous ([4]).

Cycle sexuel. — L'accouplement a lieu en septembre. Parmi les six femelles sacrifiées à cette époque, trois d'entre elles avaient un œuf dans la trompe et l'un de leurs ovaires montrait un corps jaune tout récent, tandis que chez les autres femelles, il n'existait qu'un follicule au stade préovulatoire mais deux d'entre elles avaient des spermatozoïdes dans les cornes utérines. 37 femelles ont été sacrifiées entre octobre et mars durant la phase d'hibernation. Chez tous ces animaux, la corne utérine droite contenait un blastocyste libre sans formation de placenta fœtal et le corps jaune semblait peu développé. Apparemment, l'implantation s'effectue au moment du réveil printannier. En effet, l'utérus des six femelles sacrifiées à la fin d'avril contenait chez toutes, un embryon de 5 mm environ. Le corps jaune à ce moment était hypertrophié et semblait actif. Les captures de mai révélaient la présence d'embryons de 15 mm et ils atteignaient 26-27 mm en juin. A ce moment, toutes les femelles semblaient proches du terme. Signalons, en outre, qu'à la fin de la gestation, le corps jaune ne montrait aucun signe d'involution.

En résumé, la gestation chez le Minioptère couvre une période de huit à neuf mois mais elle se partage en deux phases distinctes :

1° Une phase de vie latente du blastocyste dans la corne utérine durant la période d'hibernation c'est-à-dire d'octobre à mars.

2° La gestation proprement dite dont on peut évaluer la durée à deux mois et demi à trois mois, l'implantation s'effectuant vraisemblablement au début d'avril et la parturition, fin juin ou début de juillet.

Modifications hypophysaires au cours du cycle annuel. — Nous avons identifié sans difficulté chez le Minioptère, les différentes formes cellulaires que l'un de nous ([5]) a décrites dans l'antéhypophyse de *Myotis myotis*. Elles présentent des affinités tinctoriales très voisines mais leur cycle évolutif est nettement distinct. Rappelons que chez *Myotis myotis*, espèce à ovulation retardée comme la plupart des Chiroptères des régions tempérées, les cellules γ ou LH se différencient au moment de la ponte ovulaire et manifestent un développement massif au cours de la gestation.

Chez le Minioptère, les cellules LH se différencient en septembre, elles présentent le même aspect, partiellement granuleux chez les femelles qui viennent d'ovuler et chez celles dont le follicule est prêt à se rompre. On constate que simultanément, les cellules β ou FSH sont très chromophiles bourrées de fines granulations et qu'elles semblent actives.

Durant la période de vie libre du blastocyste, c'est-à-dire d'octobre à mars, les cellules LH ont un comportement qui rappelle fortement celui qu'on observe chez la femelle du Blaireau durant la phase d'ovo-implantation différée ([6]). Elles sont très chromophiles mais petites et contractées et elles ont subi manifestement une involution partielle. L'aspect des cellules β ou FSH s'est également modifié; fréquemment, elles semblent partiellement vidées de leurs granulations. Selon toute vraisemblance, il s'agit aussi d'un phénomène évolutif.

A ce moment, en effet, les cellules β présentent un aspect très comparable à celui qu'elles offrent chez *Myotis myotis* au cours de la gestation, or la microscopie électronique a révélé que la structure apparemment alvéolaire de leur cytoplasme correspondait à une lyse intra-cellulaire des granulations ([7]). Au mois de mars, d'autre part, on assiste au stade initial de la différenciation des cellules à prolactine qui se présentent sous l'aspect d'amas disséminés de petits éléments riches en ribonucléines et contenant quelques granulations érythrosinophiles.

En mai et juin lorsque l'embryon se développe et que l'ovaire contient un corps jaune apparemment actif, l'hypophyse est le siège de modifications hautement significatives. Sans envahir la glande de manière aussi massive que chez *Myotis myotis*, les cellules LH deviennent turgescentes et apparaissent bourrées de granulations. D'autre part, les cellules à prolactine sont à ce stade, bien différenciées et plus granuleuses que chez *Myotis* au cours de la gestation. Les cellules FSH semblent également présenter un comportement quelque peu différent car durant cette dernière phase de la gestation, elles sont à nouveau très chromophiles et apparemment actives.

En conclusion, comme chez le Murin, la différenciation des cellules LH coïncide avec la ponte ovulaire et la formation du corps jaune, mais comme chez la femelle du Blaireau, ces éléments subissent une involution partielle et vraisemblablement un arrêt d'activité durant la période de vie latente du blastocyste. Au moment de l'implantation par contre, les cellules LH s'hypertrophient et cette phase d'hypertrophie se poursuit jusqu'au terme de la gestation comme chez le Murin. En outre, l'implantation va de pair avec une différenciation massive des cellules à prolactine et le développement fonctionnel manifesté par ces éléments suggère que chez les Miniopteres leur sécrétion conditionne l'activité du corps jaune.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) C. DA COSTA, *C. R. Ass. Anat.* 17e *Réunion*, Gand, 1922, p. 73.
(2) R. COURRIER, *Arch. Biol.*, 37, 1927, p. 173.
(3) H. PLANEL, A. GUILHEM et J.-P. SOLEILHAVOUD, *C. R. Ass. Anat.* 47e *Réunion*, Naples, 1961, p. 620.
(4) M. HERLANT, *Arch. de Biol.*, 67, 1956, p. 89.
(5) M. HERLANT, *Bull. Micr. appl.*, 10, 1960, p. 37.
(6) M. HERLANT et R. CANIVENC, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 606.
(7) M. HERLANT, *Comm. Ier Congrès Eur. Endocr. Comp.*, Londres, 1962.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté des Sciences, Université de Toulouse et Laboratoire d'Histologie, Université libre de Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Contrôle endocrinien de la persistance du corps jaune chez les Ovins.* Note (*) de MM. **Robert Denamur** et **Pierre Mauléon**, présentée par M. Robert Courrier.

Les recherches relatives à la persistance des structures lutéales au-delà de la durée de vie normale du corps jaune cyclique, sont peu fréquentes chez la Brebis et à notre connaissance ces expériences n'ont pas été réalisées sur des animaux hypophysectomisés.

Nous avons montré dans une Note précédente qu'il était possible d'obtenir chez l'Agnelle impubère, la formation de corps jaunes qui évoluent par la suite de manière presque comparable en présence ou en l'absence d'hypophyse. Ces corps jaunes ont une durée de vie proche de celle des corps jaunes cycliques puisque la régression lutéale est totale en 20 jours. Dans ces conditions il nous a paru intéressant d'essayer de prolonger chez l'Agnelle impubère de 100 jours (poids moyen : 30 kg) la survie des corps jaunes résultant d'un traitement PMSG + HCG.

Le traitement hormonal que nécessite l'induction de l'ovulation, les critères morphologiques et histologiques utilisés pour l'estimation des corps jaunes, sont les mêmes que ceux précédemment décrits (Denamur et Mauléon, 1963) ([1]). Les résultats sont consignés dans le tableau I.

A. Effets des œstrogènes. — 1° *Animaux normaux.* — Les effets de l'œstradiol sur le corps jaune de Brebis sont fonction des quantités administrées (optimum : 1 mg par jour) et limités dans le temps à 50 jours environ (il est intéressant de remarquer que cette durée correspond à la longueur de la période gestative qui nécessite la présence de l'ovaire) (Denamur et Martinet, 1955) ([2]).

Il s'ensuit que l'œstradiol présente un pouvoir lutéotrophique chez la Brebis comme on l'a décrit dans plusieurs autres espèces : Ratte, Souris, Lapine [*voir* revue de Desclin, 1954) ([3]), Truie (Gardner et coll., 1963 ([4])]. Chez la Vache, par contre, les œstrogènes seraient sans action pour Greenstein et coll. (1958) ([5]); Loy et coll. (1960) ([6]).

2° *Animaux hypophysectomisés le jour de l'ovulation.* — Les œstrogènes sont sans action chez l'animal hypophysectomisé. En effet, les corps jaunes 20 jours après l'ovulation sont aussi involués chez les animaux hypophysectomisés injectés d'œstrogène que chez les animaux hypophysectomisés ne recevant aucun traitement. La Brebis se comporte donc comme la Ratte, la Souris (Desclin, 1954) où les œstrogènes sont inactifs en l'absence de l'hypophyse; elle diffère de la Lapine [Robson, 1937 ([7]); Westman et Jacobsohn, 1937 ([8])] où les œstrogènes ont une action lutéotrophique directe.

B. Effets de la prolactine. — 1° *Animaux normaux.* — Des quantités même considérables de prolactine d'origine bovine atteignant 2 400 U. I.

par jour sont incapables de prolonger la vie du corps jaune. Des essais ultérieurs utilisant une hormone d'origine ovine n'ont pas été plus concluants. Nous ne pouvons donc pas confirmer Moore et Nalbandov (1955) [9] qui obtenaient un effet lutéotrophique avec 200 U. I. de prolactine chez des brebis en anœstrus dont l'ovulation était induite par injection intraveineuse de PMSG.

2° *Animaux hypophysectomisés le jour de l'ovulation.* — Les résultats sont identiques à ceux obtenus chez les animaux normaux.

Après hypophysectomie les corps jaunes de Brebis, comme ceux de la Lapine (Kilpatrick et coll., 1962) [10] ne sont donc pas maintenus par la prolactine. Il en est de même en présence d'hypophyse chez le Cobaye (Rowland, 1962) [11], la Vache (Smith et coll., 1957) [12], le Singe et la Femme (*voir* revue de Chester-Jones et Ball, 1962) [13].

TABLEAU I.

Possibilités de maintien du corps jaune chez l'Agnelle au-delà de la durée d'un cycle.

	Intervalle ovulation-laparatomie ou abattage en jours.			
	0.	20.	40.	60.
	Œstrogènes (deux injections par jour depuis le jour 0).			
1. *Témoins :*				
10 mg/jour....	2 (OV)	2 ($I_{\alpha+\beta}$)		
	1 (OV)	1 (I_{α})	1 ($III_{\alpha+\beta}$)	
2 » ...	1 (OV)	1 (I_{α})	1 ($I_{\alpha+\beta}$)	
	2 (OV)	2 (I_{α})	2 ($III_{\alpha+\beta}$)	
	1 (OV)	1 (I_{α})	1 ($I_{\alpha+\beta}$)	
	1 (OV) + 1 (FP)	2 (I_{α})	2 (I_{α})	2 ($III_{\alpha+\beta}$)
1 » ...	1 (OV) + 2 (FP)	3 (I_{α})	3 ($I_{\alpha+\beta}$)	
	2 (OV)	2 (I_{α})	2 ($I_{\alpha+\beta}$)	
	1 (OV) [a]	1 (I_{α})	1 (I_{α})	1 ($III_{\alpha+\beta}$)
	1 (OV)	1 (I_{α})	1 (I_{α})	1 ($I_{\alpha+\beta}$)
	1 (OV)	1 (I_{α})	1 (I_{α})	1 ($III_{\alpha+\beta}$)
	1 (OV) + 1 (FP)	2 (I_{α})	1 (I_{α})	1 ($III_{\alpha+\beta}$)
0,500 » ...	1 (OV)	1 ($III_{\alpha+\beta}$)		
	1 (OV)	1 ($I_{\alpha+\beta}$)		
	1 (OV)	1 ($III_{\alpha+\beta}$)		
	1 (OV) + 1 (FP)	2 (I_{α})	2 ($I_{\alpha+\beta}$) [b]	
	3 (OV)	3 (I_{α})	3 ($III_{\alpha+\beta}$)	
	2 (OV)	2 (I_{α})	2 ($III_{\alpha+\beta}$)	
	1 (OV)	1 (I_{α})	1 ($III_{\alpha+\beta}$)	
	1 (OV)	1 (I_{α})	1 (I_{α})	1 ($II_{\alpha+\beta}$)
2. *Hypophysectomisés :*				
2 mg/jour........	1 (OV)	1 ($III_{\alpha+\beta}$)		
	2 (OV)	2 ($III_{\alpha+\beta}$)		
1 »	1 (OV)	1 ($III_{\alpha+\beta}$)		
	1 (OV)	1 ($III_{\alpha+\beta}$)		
	1 (OV)	1 ($III_{\alpha+\beta}$)		
	1 (OV)	1 ($III_{\alpha+\beta}$)		
	1 (OV)	1 ($III_{\alpha+\beta}$)		

TABLEAU I (*suite*).

Possibilités de maintien du corps jaune chez l'Agnelle au-delà de la durée d'un cycle.

		Intervalle ovulation-laparatomie ou abattage en jours.			
		0.	20.	40.	60.
Prolactine (g) (deux injections par jour depuis le jour 0).					
1. *Témoins :*					
	800 U. I./jour...	2 (OV)	2 ($III_{\alpha\text{-}\beta}$)		
		2 (OV)	2 ($III_{\alpha\text{-}\beta}$)		
	1 200 » ...	6 (OV)	6 ($III_{\alpha\text{-}\beta}$)		
		1 (OV)	1 (III) (d)		
	2 400 » ...	1 (OV)	1 ($III_{\alpha\text{-}\beta}$)		
		1 (OV)	1 ($III_{\alpha\text{-}\beta}$)		
2. *Hypophysectomisés* (c) :					
	1 200 U. I./jour...	1 (OV)	1 (II → $III_{\alpha\text{-}\beta}$)		
		1 (OV)	1 ($III_{\alpha\text{-}\beta}$)		
		1 (OV)	1 ($III_{\alpha\text{-}\beta}$)		
		1 (OV)	1 ($III_{\alpha\text{-}\beta}$)		
Hystérectomie.					
1. *Témoins*..........		1 (OV)	1 ($I_{\alpha\text{-}\beta}$)		
		2 (OV)	2 ($I_{\alpha\text{-}\beta}$)		
		2 (OV)	2 ($I_{\alpha\text{-}\beta}$)		
		1 (OV)	1 ($I_{\alpha\text{-}\beta}$)		
		2 (OV)	2 (I_{α})	2 ($I_{\alpha+\beta}$)	
		1 (OV)	1 (I_{α})	1 ($I_{\alpha\text{-}\beta}$)	
		1 (OV)	1 (I_{α})	1 (I_{α})	1 ($I_{\alpha\text{-}\beta}$)
2. *Hypophysectomisés* le jour de l'ovulation et de l'hystérectomie (f).....		1 (OV)	1 ($II_{\alpha\text{-}\beta}$)		
		3 (OV)	3 ($III_{\alpha\text{-}\beta}$)		
		2 (OV)	2 (II → $III_{\alpha\text{-}\beta}$)		
		1 (OV)	1 ($II_{\alpha\text{-}\beta}$)		
3. *Hypophysectomisés* 20 jours après l'hystérectomie.......		1 (OV)	1 (I_{α})	1 ($III_{\alpha\text{-}\beta}$)	
		2 (OV)	2 (I_{α})	2 ($III_{\alpha\text{-}\beta}$)	
		1 (OV)	1 (I_{α})	1 ($III_{\alpha\text{-}\beta}$)	
		1 (OV)	1 (I_{α})	1 ($III_{\alpha\text{-}\beta}$)	

(a) Ce corps jaune est accompagné de nombreux follicules lutéinisés.

(b) Animal abattu à 50 jours et non pas à 40 jours.

(c) Animaux abattus à 30 jours et non pas à 20 jours; un autre animal ayant reçu le même traitement abattu à 7 jours présentait deux corps jaunes d'aspect fonctionnel.

(d) Le corps jaune examiné à 14 jours est présent mais en cours de régression (type II).

(e) Animaux abattus respectivement à 15, 16, 17 et 20 jours.

(f) Un animal de ce groupe abattu à 5 jours possédait un corps jaune d'aspect fonctionnel.

(g) Prolactine d'origine bovine (lots 47, 51, 52 et 53) préparée par les laboratoires Byla (20 U. I./mg).

Les chiffres arabes indiquent les nombres observés d'ovulation (OV), de follicules préovulatoires (FP) ou de corps jaunes (aucun symbole n'étant ajouté à côté du chiffre). Les chiffres romains montrent le stade d'évolution morphologique (α) ou histologique (β) atteint par le corps jaune.

C. EFFETS DE L'HYSTÉRECTOMIE. — 1° *Animaux normaux.* — L'hystérectomie pratiquée le jour de l'ovulation entraîne le maintien du corps jaune au moins pendant 60 jours, ce qui est conforme aux résultats de Wiltbank et Casida (1956) [11].

2° *Animaux hypophysectomisés et hystérectomisés le jour de l'ovulation.* — En l'absence d'hypophyse, l'hystérectomie ne peut prolonger la vie du corps jaune. Cependant, les corps jaunes régressent légèrement plus lentement que chez les animaux hypophysectomisés puisque deux animaux sur quatre ont des corps jaunes encore au stade II 20 jours après l'ovulation. Cette régression un peu plus lente mérite une étude plus approfondie.

3° *Animaux hystérectomisés puis hypophysectomisés 20 jours plus tard.* — Les corps jaunes présents 20 jours après l'hystérectomie involuent complètement si l'on pratique l'hypophysectomie. Il est donc vraisemblable que l'hystérectomie entraîne la sécrétion d'un facteur lutéotrophique d'origine hypophysaire et dont la présence est nécessaire au maintien prolongé du corps jaune. Ces résultats sont conformes à ceux de du Mesnil du Buisson et coll. (1963) (13) obtenus chez la Truie, ils diffèrent de ceux de Rowland (1962) chez le Cobaye.

Il ressort de ces expériences chez l'Agnelle impubère, que si l'induction hormonale conduisant à l'ovulation, détermine en même temps et indépendamment de la présence de l'hypophyse la formation de structures lutéales dont la durée de vie est comparable à celle du corps jaune cyclique, le maintien pour des périodes plus longues exige l'intervention de l'hypophyse. En réponse aux œstrogènes et à l'hystérectomie qui, chez les animaux normaux, entraînent la prolongation des structures lutéales, l'hypophyse sécrète, soit une hormone lutéotrophique qui n'est pas la prolactine, soit un complexe lutéotrophique qui pourrait comprendre la prolactine.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) R. Denamur et P. Mauléon, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 264.
(2) R. Denamur et J. Martinet, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 2105.
(3) L. Desclin, *Ann. Endocrin.*, *IIe Réunion des Endocrinologistes de Langue française*, 1953.
(4) M. L. Gardner, N. L. First et L. E. Casida, *J. Anim. Sc.*, 22, 1963, p. 132.
(5) J. S. Greenstein, R. W. Murray et R. C. Foley, *J. Dairy Sc.*, 41, 1958, p. 1834,
(6) R. G. Loy, R. G. Zimbelman et L. E. Casida, *J. Anim. Sc.*, 19, 1960, p. 175.
(7) J. P. Robson, *J. Physiol.*, 90, 1937, p. 435.
(8) A. Westman et D. Jacobsohn, *Acta Obstet. Gynec. Scand.*, 17, 1937, p. 30.
(9) W. W. Moore et A. V. Nalbandov, *J. Endocrin.*, 13, 1955, p. 18.
(10) R. Kilpatrick, D. T. Armstrong et R. O. Greep, *Lancet*, 11, 1962, p. 462.
(11) I. W. Rowland, *J. Endocrin.*, 24, 1962, p. 105.
(12) V. R. Smith, W. H. Mc Shan et L. E. Casida, *J. Dairy Sc.*, 40, 1957, p. 443.
(13) I. Chester-Jones et J. N. Ball, in *Ovary*, I, Acad. Press, 1962.
(14) J. N. Wiltbank et L. E. Casida, *J. Anim. Sc.*, 15, 1956, p. 134.
(15) F. du Mesnil du Buisson et P. C. Leglise, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 261).

(*Station de Recherches de Physiologie animale, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

GÉNÉTIQUE. — *Comparaison du nombre de descendants engendrés par des mâles homozygotes et des mâles hétérozygotes de* Drosophila melanogaster. Note (*) de M. **Ernest Bösiger**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La comparaison du nombre de descendants engendrés par une seule copulation avec des mâles de souches consanguines d'une part et avec des mâles hybrides, d'autre part, révèle une fécondité beaucoup plus grande des mâles qui ont un degré élevé d'hétérozygotie. La fécondité des femelles hybrides est également plus élevée que celle des femelles de souches consanguines.

Quand des femelles Drosophiles « vermilion » ou des femelles « cinnabar » ont copulé une seule fois avec un mâle « cinnabar », elles donnent naissance au cours des quatre semaines qui suivent, à un nombre plus élevé de descendants, qu'après une copulation avec un mâle « vermilion » (1). Par analogie avec le déterminisme génétique de la vigueur des mâles, qui a été étudié antérieurement (2), on peut supposer que cette différence du nombre de descendants, n'est pas un effet pléiotrope des deux gènes marqueurs, mais une conséquence du degré d'hétérozygotie pour l'ensemble du génome des deux souches. Celui-ci est faible pour « v » et élevé pour « cn ».

Pour savoir dans quelle mesure le nombre de descendants engendrés après une seule copulation dépend de la fécondité du mâle, et si celle-ci est influencée par le degré d'hétérozygotie du mâle, la valeur sélective des mâles de deux souches consanguines a été comparée avec celle des mâles hybrides, obtenus par croisement des deux souches.

En choisissant pour un premier groupe d'expériences des femelles de la souche « Aloxe-Corton », dont la forte fécondité avait été établie antérieurement (2), on pouvait espérer que le nombre nécessairement limité d'œufs produits par les femelles ne camouflait pas trop les différences potentielles de fécondité des différents types de mâles.

La technique expérimentale a déjà été décrite antérieurement (1).

Les résultats consignés dans la première partie du tableau montrent que les mâles de la souche « sepia » (se) sont très peu féconds. Un mâle ne produit en moyenne que 16,5 descendants et tous les œufs fécondés sont pondus pendant les quatre premiers jours après la copulation.

Les mâles « forked » (f) sont quatre fois plus féconds et engendrent en moyenne 61,5 descendants.

Les mâles hybrides, « se/f » et « f/se » engendrent 25 à 30 fois plus de descendants que les mâles de la souche parentale « se » et 6 à 8 fois plus de descendants que la souche parentale « f ».

Dans une deuxième série d'expériences, les mâles hybrides « f/se » et « se/f » ont été présentés à des femelles homozygotes des souches « f » et « se » ainsi qu'à des femelles hybrides « f/se » et « se/f ».

On constate une grande différence entre la fécondité des femelles homozygotes et celle des femelles hybrides.

Nombre des descendants nés au cours de six périodes de quatre jours.

Croisements.	Couples.		Périodes de quatre jours.						Nombre total de descendants et $\overline{m}$ par ♀.	Écart type.	Coefficient variation.
			1 à 4.	5 à 8.	9-12.	13-16.	17-20.	21-24.			
♀ Al × ♂ se...	48	n :	792	1	-	-	-	-	793	-	-
		% :	99.8	0,1	-	-	-	-	-	-	-
		$\overline{m}$:	16,5	0,02	-	-	-	-	16,52 ± 3,55	24,61	148,9
♀ Al × ♂ f.....	42	n :	2 166	320	69	8	13	9	2 585	-	-
		% :	83,7	12,3	2,6	0,3	0,5	0,3	-	-	-
		$\overline{m}$:	51,5	7,6	1,7	0,1	0,3	0,2	61,54 ± 14,56	94,37	153,3
♀ Al × se/f....	45	n :	10 558	6 105	1 219	80	4	2	17 968	-	-
		% :	58,7	33,9	6,7	0,4	0,02	0,01	-	-	-
		$\overline{m}$:	234,6	135,6	27,0	1,6	0,08	0,04	399,28 ± 18,09	121,35	30,3
♀ Al × f/se....	41	n :	11 136	7 099	1 618	168	2	-	20 023	-	-
		% :	55,6	35,4	8,0	0,8	0,01	-	-	-	-
		$\overline{m}$:	271,6	173,1	39,4	4,1	0,04	-	488,36 ± 16,44	105,31	21,5
♀ se × f/se.....	37	n :	3 168	1 230	201	15	2	1	4 617	-	-
		% :	68,6	26,6	4,3	0,3	0,04	0,02	-	-	-
		$\overline{m}$:	85,6	33,2	5,4	0,4	0,05	0,02	124,78 ± 22,74	138,34	110,8
♀ f × f/se......	39	n :	3 645	1 675	727	148	20	2	6 217	-	-
		% :	58,6	26,9	11,6	2,3	0,3	0,03	-	-	-
		$\overline{m}$:	93,4	42,9	18,6	3,7	0,5	0,05	159,41 ± 16,32	101,91	63,9
f/se × f/se....	39	n :	9 672	4 948	701	39	12	2	15 375	-	-
		% :	62,9	32,1	4,5	0,2	0,08	0,01	-	-	-
		$\overline{m}$:	248,0	126,8	17,9	1,0	0,3	0,05	394,23 ± 13,43	83,88	21,2
se/f × se/f.....	39	n :	9 168	5 020	1 535	57	38	2	15 820	-	-
		% :	57,9	31,7	9,7	0,3	0,2	0,01	-	-	-
		$\overline{m}$:	235,0	128,7	39,3	1,4	0,9	0,05	405,64 ± 15,12	94,43	23,2

Il est intéressant de constater que presque toutes les femelles pondent pendant la première période de quatre jours environ 60 %, pendant la deuxième période environ 30 %, et pendant la troisième période de 5 à 10 % des œufs fécondés, bien que le nombre de descendants qui naissent dans la première période varie fortement d'un croisement à l'autre. Cela pourrait signifier que la quantité de sperme déposé par le mâle a une action stimulante sur le rythme de l'oviposition de la femelle.

Pour pouvoir comparer la variabilité des nombres de descendants engendrés par les mâles homozygotes et les mâles hétérozygotes, le coefficient de variation, qui représente l'écart type par rapport à la moyenne, a été calculé. Dans l'interprétation des écarts types et des coefficients de variation, il faut tenir compte du fait que les croisements ♀ Al × ♂ se et ♀ Al × ♂ f comportent un certain nombre de couples sans descendants. Dans ces deux cas, on n'a donc pas à faire à de bonnes distributions normales, ce qui impose une interprétation prudente. Les distributions des descendances des croisements ♀ se × ♂ f/se et ♀ f × ♂ f/se par contre sont normales. Or les descendances obtenues avec ces femelles de souches consanguines manifestent un coefficient de variation élevé. Il semble

donc justifié de conclure que le coefficient de variation est plus élevé pour les descendances engendrées par des femelles ou des mâles de souches consanguines, qu'avec des animaux hybrides.

Il est intéressant de noter que le degré élevé d'hétérozygotie diminue la variabilité relative et aboutit à une distribution plus régulière des nombres de descendants de chaque couple. Ce fait peut être considéré comme une expression de l'homéostasie génétique ([3]), qui caractérise les organismes hétérozygotes, et qui pourrait avoir une portée non négligeable pour l'expérimentation biologique et pour les technique d'élevage et de sélection.

Quoi que les faits présentés dans cette Note ne permettent pas d'établir une hypothèse bien fondée sur le déterminisme génétique de l'effet d'hétérosis qui augmente la fécondité des femelles et des mâles, il est permis de penser, que c'est le degré d'hétérozygotie pour l'ensemble du génome, qui conditionne en premier lieu la fécondité des animaux, à l'instar de ce qui a été démontré pour la fertilité et pour la vigueur ([2]). Cette hypothèse n'exclut pas l'action de gènes spécifiques, qui pourraient déterminer partiellement le niveau de la fécondité.

Conclusions. — Ces expériences prouvent qu'on peut augmenter la fécondité des femelles et des mâles dans des proportions très considérables, en croisant des souches de faible fécondité. En plus, l'hybridation diminue la variabilité du nombre de descendants. Les résultats sont analogues et complètent ceux obtenus antérieurement dans l'étude de la vigueur et de la fertilité des mâles.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

([1]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3669.

([2]) *Bull. Biol. France et Belgique*, 96, 1962, p. 3-122.

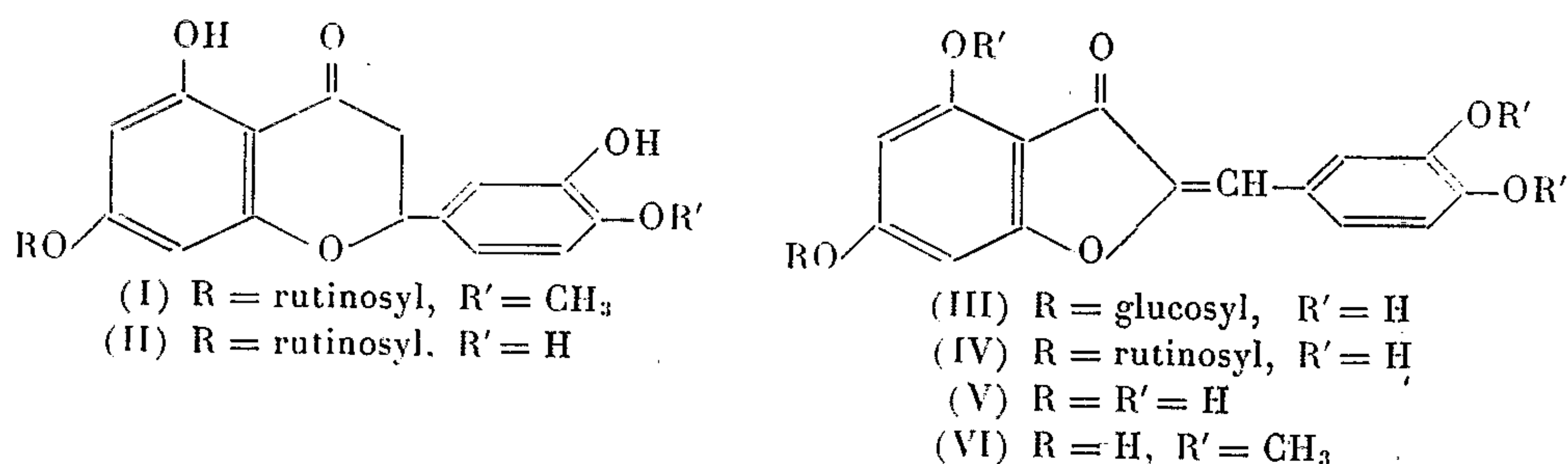
([3]) I. M. LERNER, *Genetic homeostasis*, Edinburgh, 1954, 134 pages.

(*Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Isolement d'un glucoside-6 de l'auréusidine à partir des extraits d'écorce de citron.* Note (*) de M. **Jean Chopin**, Mlle **Georgette Dellamonica** et M. **Philippe Lebreton**, présentée par M. Roger Heim.

La chromatographie sur poudre de bois et sur papier d'extraits alcooliques d'écorce de citron permet d'isoler un glucoside nouveau dont l'hydrolyse fournit glucose, rhamnose et auréusidine. La position 6 du reste glucosidique a été établie par identification de l'aglycone obtenu après méthylation et hydrolyse avec l'hydroxy-6 triméthoxy-3'.4.4' aurone. La structure probable est celle de la rutinosido-6 auréusidine.

Depuis les travaux classiques de Szent-Gyorgyi et coll. [(1), (2)] sur la citrine et son action sur la perméabilité capillaire, peu de données précises avaient été apportées jusqu'à ces dernières années sur les glucosides flavoniques du citron. Ce n'est que récemment que Horowitz a entrepris une étude systématique des constituants flavoniques des extraits d'écorces de citron. Cependant, si un grand nombre d'aglycones ont été ainsi identifiés après hydrolyse enzymatique (3), les seuls glucosides isolés jusqu'à présent ont été la diosmine (4), l'hespéridine (I) et l'ériocitrine (II) (5).



(I) R = rutinosyl, R' = CH_3
(II) R = rutinosyl, R' = H

(III) R = glucosyl, R' = H
(IV) R = rutinosyl, R' = H
(V) R = R' = H
(VI) R = H, R' = CH_3

Ayant eu récemment à notre disposition un extrait d'écorces de citron (12) doué de propriétés physiologiques intéressantes (6), nous avons été frappés par la présence sur les chromatogrammes de cet extrait d'une tache jaune vif donnant avec les rayonnements ultraviolets une fluorescence jaune vert virant à l'orangé en présence d'ammoniac. Par passage sur une colonne de poudre de bois « Solka-Floc » d'une solution aqueuse de l'extrait brut, nous avons constaté la formation d'une zone colorée en jaune, fortement retenue sur la colonne au cours du lavage de celle-ci à l'eau pure. On élimine ainsi facilement la majeure partie des autres constituants absorbant dans l'ultraviolet, puis la colonne est découpée et la zone jaune éluée par l'alcool à 40 %. Après concentration sous vide et lyophilisation, le produit est chromatographié sur papier Arches n° 310 avec le mélange butanol-acide acétique-eau (40 : 10 : 50). La bande jaune (R_f 0,35) est découpée, puis éluée par l'alcool à 40 %. Après concentration sous vide et lyophilisation, on obtient une poudre jaune d'or, F 220-240° (déc.), spectre ultraviolet : λ_{max}^{alcool} 254, 270, 405 mμ avec inflexion à 340 mμ.

Ce produit ne donne qu'une seule tache par chromatographie sur papier Whatman n° 1 dans les solvants suivants : *m*-crésol-acide acétique-eau (50 : 2 : 48), R_f 0,14; *n*-butanol-acide acétique 27 % (1 : 1), R_f 0,47; phénol-eau (73 : 27), R_f 0,43; acide acétique 30 %, R_f 0,29; acide acétique 40 %, R_f 0,35; acide acétique 60 %, R_f 0,55. La tache, jaune en lumière naturelle, présente une fluorescence jaune vert virant à l'orangé en présence d'ammoniac. Ce comportement est caractéristique des aurones et des chalcones, mais le spectre ultraviolet est celui d'une aurone et pratiquement identique à celui de l'auréusine (glucosidoxy-6 trihydroxy-3'.4.4' aurone) (III) [7].

Cependant, l'hydrolyse chlorhydrique du produit, suivie d'une extraction à l'éther, d'une concentration de la phase aqueuse et d'une chromatographie de celle-ci dans le mélange butanol-acide acétique-eau (40 : 10 : 50) conduit à deux taches d'égale importance révélées par le phtalate d'aniline. Les R_f 0,17 et 0,35 et la comparaison avec des sucres témoins montrent qu'il s'agit de glucose et rhamnose respectivement.

L'aglycone instable obtenu par évaporation de la phase éthérée est directement soumis à une microfusion alcaline [8] qui donne de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique, identifiés chromatographiquement par comparaison avec les substances témoins. Le squelette de l'aglycone est donc bien celui de l'auréusidine (tétrahydroxy-3'.4.4'.6 aurone) (V).

La position des sucres dans le glycoside est indiquée par les réactions suivantes : la formation d'un précipité rouge avec l'acétate de plomb en milieu neutre montre la présence d'un système orthodihydroxylé, donc les deux OH-3' et 4' sont libres; le déplacement du spectre ultraviolet en présence de chlorure d'aluminium (λ_{max} 272, 348, 395 et 472 mμ) montre que OH-4 est également libre. Il s'ensuit que seul OH en 6 est substitué. La preuve en a été apportée par méthylation du glucoside par le sulfate de méthyle dans l'acétone anhydre en présence de carbonate de potassium. Après hydrolyse sulfurique, l'aglycone méthylé précipite. Après recristallisation dans l'alcool, on obtient des cristaux jaunes à fusion peu nette F 273-280°. Le spectre ultraviolet : λ_{max} 253, 266 et 395 mμ n'est pas modifié par $AlCl_3$, tandis que l'acétate de sodium provoque un effet bathochrome (λ_{max} 405 mμ).

Ces propriétés correspondent bien à celles de l'hydroxy-6 triméthoxy-3'.4.4' aurone (VI) [9] et l'identité a été confirmée par comparaison du spectre infrarouge avec celui du produit de synthèse obtenu en condensant l'hydroxy-6 méthoxy-4 coumaranone-3 [13] avec l'aldéhyde vératrique [9].

La substance isolée de l'extrait de citron est donc bien un glycoside-6 de l'auréusidine.

L'analogie de substitution du squelette de l'aglycone avec celui de l'ériocitrine conduit à penser qu'il s'agit également de la rutinosido-6 auréusidine (IV). On peut même se demander si le glycoside d'aurone

n'est pas un artefact dû au fait que l'extraction alcoolique des écorces de citron a été conduite en milieu alcalin. Dans ces conditions, les flavanones sont susceptibles de subir une ouverture de l'hétérocycle oxygéné en donnant naissance aux chalcones correspondantes. Or, la conversion de glycosides de chalcones en glycosides d'aurones a déjà été effectuée par oxydation atmosphérique en milieu alcalin ([10]) et observée sur papier par conservation prolongée de chromatogrammes ([11]). On peut donc penser qu'au cours de l'extraction alcaline, une partie de l'ériocitrine s'est isomérisée en rutinoside de la chalcone correspondante, dont l'oxydation spontanée doit conduire à la rutinosido-6 auréusidine.

Des expériences sont actuellement en cours en vue de vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 17 juin 1963.

([1]) S. Rusznyak et A. Szent-Gyorgyi, *Nature*, 138, 1936, p. 27.
([2]) V. Bruckner et A. Szent-Gyorgyi, *Nature*, 138, 1936, p. 1057.
([3]) R. M. Horowitz et B. Gentili, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 2183.
([4]) R. M. Horowitz, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1184.
([5]) R. M. Horowitz et G. Gentili, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2803.
([6]) R. Babin, J. Beauvieux, J. Baraben, P. Blanquet, F. Coustou, H. Dax, G. Delmon, R. Dufour, H. Leger, R. Tingaud et G. Vitte, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 143, 1959, p. 720.
([7]) T. A. Geissman et J. B. Harborne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 832.
([8]) A. Maurice et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 36, 1954, p. 369.
([9]) A. Ballio et G. B. Marini-Bettolo, *Gazz. Chim. Ital.*, 85, 1955, p. 1319.
([10]) M. Shimokoriyama et S. Hattori, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1900.
([11]) J. B. Harborne et T. A. Geissman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 829.
([12]) Les Laboratoires français de Thérapeutique nous ont fourni ce produit.
([13]) Mlle M. Chadenson a mis ce produit à notre disposition.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE BIOLOGIE. — *Sur les conditions d'extraction aqueuse des protéines de la farine solubles dans l'eau.* Note (*) de MM. **Jacques Mossé** et **Jacques Baudet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans l'épuisement de la farine par l'eau au moyen d'une série d'extractions répétées, on a fait varier la température, la dilution de la farine, la durée d'agitation et le nombre d'extractions successives. On a déterminé les conditions optimales de dissolution des protéines dans l'eau et montré l'intérêt d'une extraction en continu.

Une étude de la solubilisation des protéines de la farine de blé solubles dans l'eau par épuisement progressif au moyen d'extractions répétées a déjà fait l'objet d'une Note précédente [1] et d'un Mémoire plus détaillé [2].

Nous rappelons qu'on procède par mise en suspension de la farine, puis des culots successivement obtenus, dans une quantité constante de solvant, agitation, centrifugation, décantation, remise en suspension et ainsi de suite pour aboutir de la sorte à une série d'extraits successifs.

La présente Note a pour objet l'étude du rôle des différents paramètres qui interviennent [3].

Dans un tel processus, on peut agir sur cinq facteurs principaux : la *granulométrie* de la farine; la *température* à laquelle on opère; la *dilution* de la farine [rapport pondéral (farine + solvant)/farine caractéristique de chaque extraction successive]; la *durée de l'agitation* à laquelle sont soumises les suspensions successives; enfin le *nombre d'extractions successives* au cours d'un même épuisement.

La granulométrie devant faire l'objet d'une étude séparée, on a d'abord fait varier les quatre derniers paramètres pour connaître leur influence sur l'extraction des protéines de la farine solubles dans l'eau.

Un certain nombre d'épuisements ont été comparés, caractérisés chacun par une combinaison déterminée des valeurs suivantes des quatre paramètres étudiés :

Température : 5, 22 et 40°;

Dilution : 5, 10, 30 et 160.

Durée d'agitation : 10 et 90 mn;

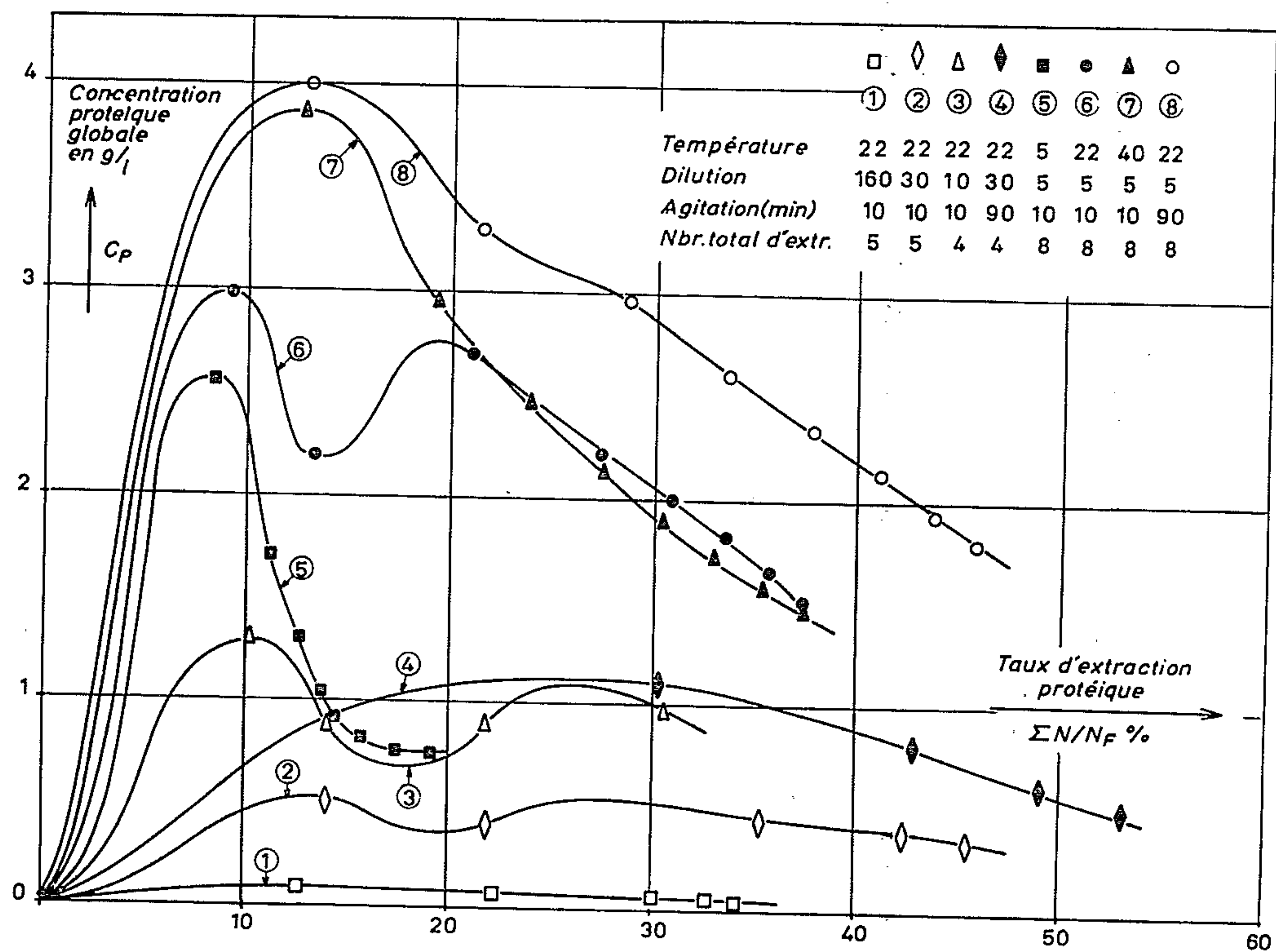
Nombre d'extractions successives : de 1 à 8.

On a examiné comment ces paramètres influent sur les points suivants : le *rendement* de l'opération ou taux d'extraction protéique, c'est-à-dire la proportion de protéines finalement extraites par l'eau; la *concentration* globale du total des protéines ainsi dissoutes dans l'ensemble des extraits successifs; la *pureté* protéique ou richesse en protéine des substances totales extraites et l'*homogénéité* des fractions protéiques dissoutes.

Les principales conclusions ressortent de la figure où chaque courbe correspond à un épuisement déterminé et comporte autant de points qu'il y a eu d'extractions successives effectuées. En abscisse on a porté le rende-

ment, c'est-à-dire les proportions cumulées, d'une extraction à la suivante, des protéines solubilisées extraites exprimées en grammes d'azote solubilisé pour 100 g d'azote de la farine $\left(\sum N/N_F\ \%\right)$; en ordonnée, la concentration globale en protéine, c'est-à-dire pour un extrait d'ordre *n*, le rapport de la somme des quantités de protéines [4] extraites au cours des *n* premières extractions à la somme des volumes des *n* premiers extraits.

L'épuisement n° 4 (*figure*) permet, par exemple, d'extraire 53 % des protéines totales en quatre extractions, mais avec une concentration



globale assez faible, de l'ordre de 0,5 g/l, tandis que l'épuisement n° 8 permet d'atteindre une concentration globale de l'ordre de 2 g/l, mais après huit extractions et avec un rendement final inférieur, de l'ordre de 46 %.

Pour l'action de la *température*, on constate simplement un optimum à l'ambiance : à froid (5°), les vitesses de dissolutions sont probablement très lentes, ou les solubilités faibles, et le rendement comme la concentration protéique globale sont faibles. A chaud (40°) ces deux grandeurs sont équivalentes à celles de l'ambiance, mais l'expérience montre qu'on dissout beaucoup plus de substances non protéiques.

La *dilution*, jusqu'à un optimum de l'ordre de 100, favorise l'extraction, mais bien entendu au détriment de la concentration protéique globale.

La *durée d'agitation* va dans le sens d'un accroissement simultané du taux d'extraction et de la concentration protéique globale. Elle améliore également la pureté protéique.

Quant au *nombre d'extractions*, il tend évidemment à augmenter le rendement.

On note enfin que certaines courbes (le n° 6 notamment) présentent deux maximums successifs, dus à un phénomène de fractionnement des protéines qui s'estompe pour des valeurs élevées de la dilution ou de durée d'agitation.

On peut tirer deux groupes de conclusions de ces expériences :

1° Dans ce processus d'extractions répétées mais discontinues qui est envisagé, le nombre d'extractions successives ne peut être que relativement faible pour des raisons d'ordre pratique. Si l'on veut obtenir distinctement les deux groupes de fractions qui peuvent se solubiliser l'un après l'autre, tout en dissolvant le maximum de protéines sous la forme la plus concentrée possible, il suffit d'effectuer quatre ou cinq extractions successives à la température ambiante, les deux premières à une faible dilution (5 ou 10) et avec un temps d'agitation bref (10 mn), les suivantes à plus grande dilution (10 à 50) et avec une durée d'agitation de 1 à 2 h.

2° Cette étude permet de savoir si pour un volume total déterminé de solvant utilisé par gramme de farine, il y a intérêt à faire un grand nombre d'extractions avec chaque fois un petit volume de solvant ou à limiter ce nombre et à augmenter le volume des extraits.

Les courbes n°s 1, 2, 3 et 6 de la figure correspondent à des épuisements faits à des dilutions respectives de 160, 30, 10 et 5 dans des conditions égales par ailleurs. Par interpolation, on peut évaluer les ordres de grandeurs du taux d'extraction et de la concentration globale lorsque, dans chacun de ces épuisements, on a utilisé 40 g de solvant par gramme de farine, c'est-à-dire après respectivement 0,25, 1,25, 4 et 8 extractions. On trouve respectivement les valeurs suivantes pour les taux d'extractions : 4, 16, 30,5 et 37,5 % et pour les concentratoins globales en protéine : 0,05, 0,5, 1 et 1,65 g/l. Autrement dit, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, on dissout beaucoup mieux les protéines et sous forme plus concentrée, lorsque le nombre d'extractions croît aux dépens du volume de solvant de chaque extrait.

Or de telles conditions se trouvent précisément réalisées dans un processus d'extraction en continu comme celui proposé par Maes [(5), (6)] qui utilise la percolation, par le solvant, d'une farine dispersée au sein d'un support inerte finement divisé : le nombre d'extractions devient très grand et le volume de chaque extrait très faible. En outre, il implique une simplification appréciable des manipulations.

Mais dans ses expériences de percolation de la farine, Maes n'extrait par l'eau que 15 à 20 % des protéines alors que nous arrivons à en dis-

soudre quelque 50 % par un processus discontinu. Une étude sur ce sujet nous a permi de saisir les causes de cette divergence. Elle fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) J. Baudet et J. Mossé, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2843.

(2) J. Baudet et J. Mossé, *Ann. Physiol. Vég. I. N. R. A.*, 4, 1962, p. 315.

(3) J. Mossé et J. Baudet, *Ann. Physiol. Vég. I. N. R. A.*, 5, 1963 (sous presse).

(4) Protéines dosées par la méthode de Kjeldahl et exprimées avec la convention P = 6 N.

(5) E. Maes, *Nature*, 193, 1962, p. 880.

(6) E. Maes, *Getreide und Mehl*, 12, 1962, p. 70.

(I. N. R. A., Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Technique de mise en évidence des erreurs congénitales du métabolisme chez l'Homme.* Note de MM. **Gérard Milhaud, Daniel Alagille** et **Claude Gentil**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Un fragment d'organe ou une suspension d'hématies sont incubés en présence d'un substrat uniformément marqué. La chromatographie sur papier suivie de radioautographie fait apparaître les métabolites formés; un blocage enzymatique se traduit par l'accumulation d'un métabolite.

Nous nous sommes proposé de mettre au point une technique générale de mise en évidence des blocages métaboliques. Deux affections ont permis d'éprouver la méthode, la galactosémie congénitale et l'intolérance héréditaire au fructose. La galactosémie s'accompagne de galactosurie, d'une accumulation de galactose-1-phosphate dans les hématies ([1]) et dans le foie ([2]), consécutive à un défaut en galactose-1-phosphate uridyltransférase ([3]). Les parents indemnes de l'affection ont en général, dans les hématies, une activité uridyltransférasique inférieure à celle de la moyenne des sujets sains. Dans l'intolérance héréditaire au fructose, l'ingestion de fructose s'accompagne d'une fructosémie élevée, d'une hypoglycémie et d'une fructosurie ([4]). L'aldolase hépatique est déficiente ([5]) alors que, dans les hématies, le fructose est métabolisé normalement [([6]), ([7])].

Technique. — Un fragment de foie prélevé par ponction-biopsie, pesant de 5 à 10 mg, est immédiatement introduit dans 0,2 ml de milieu de Krebs-Ringer phosphaté contenant respectivement 10 μC de fructose-^{14}C (120 μg) ou de galactose-^{14}C (225 μg). On agite 45 mn à 37°, puis le fragment de foie est rapidement lavé à l'eau glacée, extrait par 0,5 ml d'éthanol à 80 % et par 0,5 ml d'éthanol à 20 %. Dans le cas des hématies, le sang est prélevé en présence d'héparine et centrifugé pendant 5 mn à 60 g. Le plasma est séparé et remplacé par une quantité égale de milieu de Krebs-Ringer phosphaté. On utilise 50 μl de la suspension d'hématies comme il a été décrit pour le foie. L'incubation terminée, on centrifuge le mélange réactionnel et l'on sépare le surnageant. Le culot est extrait comme dans le cas du foie. Les extraits alcooliques sont concentrés sous un courant d'azote, puis chromatograghiés sur papier Whatman n° 4 dans les systèmes de solvant phénol saturé d'eau et N-butanol-acide propionique-eau (2-1-1,4). Les composés formés apparaissent sur le radiautogramme; ils sont élués de la partie correspondante du chromatogramme en vue de leur identification. Une partie aliquote de l'éluat est analysée par cochromatographie avec divers entraîneurs, suivie de radioautographie. Dans le cas des composés phosphorylés, on utilise le mélange de solvants méthanol-ammoniaque-eau (60-10-30 v/v).

Résultats : *A*. Galactosémie. — *Les hématies* de trois enfants galactosémiques, incubées en présence de galactose-^{14}C, accumulent la radioactivité dans un composé (R_f 0,15/0,20), qui cochromatographie avec le galactose-1-phosphate et qui se transforme sous l'action de la phosphatase en un produit qui cochromatographie avec le galactose. Il s'agit donc de galactose-1-phosphate. L'uridine diphosphate galactose est peu marquée et peu d'acide lactique se forme.

La sensibilité de la technique a été étudiée en éprouvant les hématies du père d'un des enfants galactosémiques, qui était indemne de l'affection : le chromatogramme était semblable à celui des sujets normaux, sauf en ce qui concerne l'accumulation de galactose-1-phosphate.

Les hématies normales métabolisent le galactose en formant cinq composés phosphorylés, qui sont en cours d'identification; les quantités de galactose-1-phosphate sont toujours faibles.

Le foie des trois enfants galactosémiques a été étudié : les chromatogrammes sont pauvres et révèlent l'accumulation de la radioactivité dans un composé, qui a été identifié au galactose-1-phosphate, comme dans le cas des hématies. Le foie de sujets normaux métabolise le galactose en formant trois composés phosphorylés.

Influence de l'administration d'acide orotique. — L'acide orotique serait capable de corriger les perturbations métaboliques de la galactosémie expérimentale ([9]); chez l'Homme, il donnerait des résultats favorables, qui permettraient de ne pas proscrire complètement les produits lactés du régime [([10]), ([11])]. Nous avons traité deux enfants par l'acide orotique à raison de 1 g/jour pendant 15 jours. Au bout de 5 jours de traitement, les hématies et un fragment de foie accumulaient toujours le galactose-1-phosphate et l'uridine diphosphate galactose était peu radioactive. L'adjonction au milieu réactionnel d'orotate (de 8 à 800 μg), d'uridine (de 8 à 800 μg) ou de plasma sanguin prélevé pendant le traitement n'eurent pas davantage d'effet. Ces résultats négatifs obtenus *in vitro* s'accordent avec ceux de l'épreuve de surcharge orale en galactose, qui demeurèrent anormaux.

Métabolisme du galactose en présence de glucose. — Les hématies permettent dans le cas de la galactosémie d'étudier commodément l'influence réciproque de divers métabolites. C'est ainsi que si l'on incube d'abord les hématies en présence de glucose non marqué à la concentration de 1 $^0/_{00}$ avant d'ajouter le galactose-^{14}C, le galactose-1-phosphate s'accumule comme en l'absence de glucose.

B. Intolérance héréditaire au fructose. — *Les hématies* provenant de quatre enfants atteints d'intolérance au fructose métabolisent le fructose-^{14}C comme celles des sujets normaux, ce qui confirme les constatations d'autres auteurs [([7]), ([8])].

Foie. — Chez ces quatre malades un fragment de foie a été prélevé et incubé en présence de fructose-^{14}C. Dans tous les cas les chromatogrammes sont pauvres et la radioactivité s'accumule dans un composé (R_f 0,20/0,18). Après élution, le composé cochromatographie avec du fructose-1-phosphate entraîneur et donne du fructose libre sous l'action de la phosphatase. Il s'agit donc de fructose-1-phosphate. Le foie de sujets normaux métabolise le fructose en formant six composés, qui sont en cours d'identification. Remarquons enfin que le foie de ces malades utilise normalement le glucose-^{14}C même en présence de fructose.

Discussion et conclusion. — La technique exposée est simple. Elle ne nécessite pas la connaissance préalable du défaut enzymatique comme c'est le cas dans l'étude des activités enzymatiques isolées. Elle permet de suivre une voie métabolique en mettant en évidence les composés intermédiaires qui proviennent d'un substrat donné. L'accumulation d'un métabolite permet de situer le blocage enzymatique.

Au cours de l'expérience, l'autolyse est faible si l'on se réferre à l'examen histologique de fragments de foie fixés au moment de la biopsie ou à la fin de l'incubation.

La technique peut permettre d'étudier des blocages enzymatiques secondaires. C'est ainsi qu'on a émis l'hypothèse que dans l'intolérance au fructose le fructose-1-phosphate inhiberait la phosphoglucomutase, qui convertit le glucose-1-phosphate en glucose-6-phosphate. Nous avons incubé deux fragments de foie provenant d'un sujet atteint d'intolérance au fructose, l'un avec du galactose-^{14}C et l'autre avec du fructose non marqué, puis avec du galactose-^{14}C. Les chromatogrammes étaient semblables dans les deux cas, sans accumulation de glucose-1-phosphate. Cette constatation contredit l'hypothèse d'une inhibition de la phosphoglucomutase par le fructose-1-phosphate puisqu'on admet que le galactose est converti en galactose-1-phosphate, en glucose-1-phosphate, puis en glucose-6-phosphate.

Dans la galactosémie, l'accumulation de galactose-1-phosphate marqué confirme les constatations antérieures faites dans les hématies et dans le foie.

Dans l'intolérance au fructose, les hématies utilisent normalement le fructose. Nous avons apporté la preuve de l'accumulation de fructose-1-phosphate au niveau du foie en isolant ce composé.

(1) V. Schwarz, L. Goldberg, G. M. Komrover et A. Holzel, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 34.

(2) K. Tada Tohoku, *J. Exper. Med.*, 78, 1962, p. 1.

(3) E. P. Anderson, H. M. Kalckar et K. J. Isselbacher, *Science*, 125, 1957, p. 113.

(4) R. A. Chambers et R. T. Pratt, *Lancet*, 2, 1956, p. 340.

(5) E. R. Froesch, A. Prader, A. Labhart, H. W. Stuber et H. Wolf, *P. J. suisse de Médecine*, 81, 1957, p. 1168.

([6]) H. G. HERS et G. JOASSIN, *Enzymol. Biol. Clin.*, 1, 1961, p. 4.

([7]) E. A. NIKKILA, O. SPMERSALO, E. PITKANEN et J. PERHEENTUPA, *Metabolism*, 11, 1962, p. 727.

([8]) E. R. FROESCH, H. P. WOLF, H. BAITSCH, A. PRADER et A. LABHART, *Amer. J. Med.*, 34, 1963, p. 151.

([9]) E. SCHWARTZ, *Acta Vitam.* (Milano), 14, 1960, p. 101.

([10]) K. TADA, Z. KUDO, T. OHNO, J. AKABANE et R. CHIBA, *Tohoku J. exper. Med.*, 77, 1962, p. 340.

([11]) K. TADA, J. AKABANE et M. YOKOYAMA, *Tohoku J. exper. Med.*, 77, 1962, p. 400.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse biochimique de l'α, D-galactopyranosyl-(1 → 6) tréhalose.* Note (*) de Mlle **Édith Guilloux** et M. **François Percheron**, présentée par M. René Fabre.

L'α, D-galactopyranosyl-(1 → 6) tréhalose a été préparé par voie enzymatique, à partir du phényl-α, D-galactopyranoside et de l'α, α-tréhalose, par réaction de transfert sous l'influence de l'α-galactosidase des semences germées de fenugrec. Sa structure a été confirmée par le dosage des constituants après hydrolyse acide totale, et par identification des produits d'hydrolyse du trisaccharide complètement méthylé.

L'α, α-tréhalose, ou α, D-glucopyranosyl-(1 → ← 1')α, D-glucopyranoside est très largement distribué dans la nature, principalement chez les levures, les champignons et les insectes; il est hydrolysé par les tréhalases, enzymes de spécificité très étroite. L'étude des tréhalases d'origines diverses n'a pu jusqu'à maintenant mettre en évidence une action transférante du reste glucosyl par ces enzymes [Dahlqvist (1), Courtois et coll. (2)].

Afin d'examiner si la symétrie de la molécule de tréhalose pourrait être la cause de l'absence d'action transférante des tréhalases, nous avons entrepris la préparation de dérivés asymétriques du tréhalose. Quelques rares dérivés asymétriques ont été signalés jusqu'à maintenant : mésyl-6 tréhalose [Helferich (3)] et tréhalose-6 phosphate [Cabib et Leloir (4)].

Nous avons pu obtenir un monogalactosyl-tréhalose par voie enzymatique, grâce à une réaction de transfert du groupement α, D-galactopyranosyl, réalisée par l'α-galactosidase des semences germées de fenugrec, préparée précédemment par Courtois et Percheron (5).

Préparation et isolement. — On utilise comme donateur le phényl-α, D-galactopyranoside, en solution 0,02 M, et comme accepteur l'α, α-tréhalose en solution 0,4 M. La réaction est effectuée pendant 1 h à 37°C, en présence de l'α-galactosidase du fenugrec, et en milieu tampon acétoacétique à pH 4,6.

Après arrêt de la réaction enzymatique, le milieu réactionnel est soumis à une chromatographie préparative sur papier (Whatmann n° 3), avec le solvant : *n*-butanol, pyridine, eau (9-5-4 vol). Après repérage de l'emplacement du trisaccharide, ce dernier est élué dans les conditions habituelles et purifié par une nouvelle chromatographie.

L'α, D-galactopyranosyl-(1 → 6) tréhalose se présente sous forme d'une poudre blanche soluble dans l'eau.

Son pouvoir rotatoire, $[\alpha]_D$ + 206° correspond à la valeur théorique (+ 210°) calculée d'après la somme des contributions respectives du reste α, D-galactopyranosyl et du tréhalose [French (6)].

La migration chromatographique sur papier correspond à celle d'un trisaccharide possédant trois cycles pyraniques.

Établissement de la structure du trisaccharide. — La structure fut déterminée grâce aux expériences suivantes :

1° Après hydrolyse sulfurique partielle, la chromatographie sur papier révèle la présence de tréhalose et de galactose dans l'hydrolysat.

2° Après hydrolyse totale (3 h à 100°C dans H_2SO_4 0,5 N) la chromatographie révèle la présence de glucose et de galactose. Le rapport moléculaire glucose/galactose dans l'hydrolysat est exactement égal à 2 (microdosage après élution d'un chromatogramme, par la méthode réductimétrique de Nelson-Somogyi). Ce résultat, correspondant exactement à la théorie, est confirmé par le dosage spécifique du glucose et du galactose dans l'hydrolysat, respectivement par la méthode à la glucose-oxydase [Huggett et Nixon ([7])] et à la galactose-oxydase [Horecker et coll. ([8])]; le rapport moléculaire glucose/galactose ainsi trouvé est égal à 2,02.

3° Le trisaccharide fut ensuite soumis à la méthylation complète par le sulfate de méthyle et la potasse, puis par l'iodure de méthyle en présence d'oxyde d'argent. Après hydrolyse du produit méthylé, la chromatographie des oses méthylés, suivant la technique de Petek et To Dong ([9]) révèle la présence, en quantité équivalente, des trois dérivés suivants :

tétraméthyl O-2.3.4.6 galactose;

tétraméthyl O-2.3.4.6 glucose;

triméthyl O-2.3.4 glucose.

Ceci démontre que le groupement α, D-galactopyranosyl est fixé sur la fonction alcool primaire en C_6 de l'un des restes glucose du tréhalose.

Le trisaccharide ainsi préparé par voie enzymatique correspond donc à l'α, D-galactopyranosyl-(1 → 6) α, D-glucopyranosyl-(1 → ← 1') α, D-glucopyranoside. C'est, à notre connaissance, la première synthèse biochimique d'un « osyl »-tréhalose asymétrique.

(*) Séance du 24 juin 1963.

([1]) A. Dahlqvist, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 9.
([2]) J. E. Courtois, F. Petek et M. A. Kolahi-Zanouzi, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 735.
([3]) B. Helferich, *Ber.*, 74, 1941, p. 1794.
([4]) E. Cabib et L. F. Leloir, *J. Biol. Chem.*, 231, 1958, p. 259.
([5]) J. E. Courtois et F. Percheron, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, 1961, p. 167.
([6]) D. French, *Adv. in Carbohydr. Chem.*, 9, 1954, p. 150.
([7]) A. St.-G. Huggett et D. A. Nixon, *Biochem. J.*, 66, 1957, p. 12 P.
([8]) G. Avigad, D. Amaral, C. Asensio et B. L. Horecker, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 2736.
([9]) F. Petek et To Dong, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 1137.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le RNA messager, accepteur spécifique des L-acides aminés en présence d'enzymes bactériennes.* Note (*) de M. **Mirko Beljanski**, Mmes **Catalina Fischer** et **Monique Beljanski**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Des acides ribonucléiques à marquage rapide de diverses origines servent d'accepteurs spécifiques des L-acides aminés « activés » en présence de ribonucléoside-5'-triphosphates et d'enzymes bactériennes.

Nous avons précédemment décrit un système enzymatique purifié d'*Alcaligenes fæcalis* capable de former en présence de ribonucléoside-5'-triphosphates divers peptides à partir de L-acides aminés libres selon la réaction



$$X-R-P-P-P + AA \xrightarrow{E} X-R-P-P + P + \text{peptides} \quad (^1).$$

Nous avons récemment constaté qu'une fraction de RNA intervient dans ces réactions. Avec chacun des L-acides aminés cette fraction forme un complexe « AA-RNA » précipitable en milieu acide ([2]). La fixation d'un acide aminé ^{14}C est indépendante de la présence d'autres acides aminés (résultats non publiés de C. Woese et M. Beljanski). Ces résultats indiquaient que le complexe « AA-RNA » joue un rôle dans la formation des peptides ([2]). Nous avons également utilisé des RNA d'*Alcaligenes* qui, ayant incorporé le 5-fluorouracile ou l'azaguanine pendant des temps très courts, présentaient des modifications profondes et spécifiques dans la fixation des acides aminés. Ces résultats suggéraient que la fraction de RNA responsable de ces réactions devait être un RNA à renouvellement rapide (RNA-mr = messager + éosomal).

Dans cette Note nous présentons des résultats qui permettent de préciser les propriétés et la nature de la fraction de RNA capable d'accepter les L-acides aminés.

Tableau I.

Composition en bases de divers acides nucléiques chez Alcaligenes Fæcalis.

Moles pour 100 moles de nucléotides.

	A.	G.	C.	U (T).	$\frac{G+C}{A+U(T)}$
DNA	16,5	33,9	32,8	16	2,30
RNA-^{32}P (65-90)	15,5	35,8	30,5	15	2,18
RNA-^{32}P (40)	24,3	28,0	25,5	25,0	1,09
RNA ribosomal	23,2	27,3	24,0	26,0	1,04
RNA-S	20,0	31,0	30,6	20,6	1,58

Des RNA d'*Alcaligenes fæcalis* et de levures ([3]) en phase exponentielle de croissance, ont été marqués au ^{32}P ou à l'uracile ^{14}C pendant des temps courts, conditions dans lesquelles seuls les RNA-mr contiennent de l'isotope [([5]), ([3])]. Les RNA du foie de Rat ont été marqués injecté au P^{32}

dans le péritoine de l'animal (1 h 30 mn avant le prélèvement). La méthode d'isolement et de purification des RNA décrite pour *Alcaligenes fæcalis* a été appliquée [6]. Chacune de ces préparations de RNA a été mise sur gradient linéaire de saccharose de 5 à 20 % et centrifugée dans le rotor SW 25 de la « spinco » pendant 16 h à 24 000 t/mn. Sur les échantillons collectés nous avons déterminé la densité optique, la radioactivité de l'isotope incorporé dans les RNA et la capacité de chacune des fractions à former le complexe avec les L-acides aminés ^{14}C en présence de ribonucléoside-5'-triphosphates et d'un excès d'enzymes purifiées. Les conditions d'incubation et d'isolement du complexe « AA-RNA » ont été décrites [6]. Les résultats sont exprimés en nombre d'impulsions par échantillon (*fig.* 1, 2 et 3) et en millimicromoles d'acides aminés ^{14}C pour 1 mg d'acide nucléique (tableau II). Les figures 1, 2 et 3 montrent le profil de divers types de RNA séparés à l'aide du gradient de saccharose. Les RNA à marquage rapide présentent des profils différents selon qu'ils proviennent des bactéries, des levures ou des tissus animaux. On constate que la courbe du complexe « AA-RNA » ne suit pas celle des densités optiques des RNA; Elle se superpose en revanche à la courbe des RNA-mr. Divers acides aminés ont été essayés. Dans tous les cas les courbes de distribution des acides aminés sont similaires. Ces résultats montrent que seuls les RNA-mr ou une fraction de ces RNA jouent le rôle d'accepteur des acides aminés en présence du système enzymatique employé. La fixation maximale d'alanine et de valine (fraction 21, *fig.* 1) est d'environ un acide aminé pour 120 à 150 nucléotides, le RNA étant dosé par les ultraviolets. Signalons que la formation du complexe « AA-RNA » ne se fait pas en présence de ribonucléase. Par contre la désoxyribonucléase est sans action.

TABLEAU II.

Activité acceptrice des RNA fractionnés par $(NH_4)_2SO_4$.

Fractions.	RNA (mg).	RNA (mg/ml).	^{32}P (CPM) (mg de RNA).	Millimicromoles d'acide aminé incorporé dans 1 mg de RNA. Ala.	Leu	Phe.
40	24,0	7,60	4 060	1,5	1,2	1,0
55	0,98	1,00	6 240	2,0	1,8	1,2
60	1,00	0,80	6 460	4,0	3,18	2,7
65	1,30	0,44	5 490	27,0	24,60	12,5
70	4,60	1,70	2 860	17,6	13,00	7,6
80	4,30	2,82	2 690	16,0	14,50	8,0
90	2,0	0,82	6 130	29,0	26,00	14,2
95	0,36	0,22	4 810	17,0	18,5	9,0

Nous avons cherché à déterminer chez *Alcaligenes fæcalis* la teneur en RNA messager et en RNA éosomal dans la fraction de RNA à marquage rapide. Rappelons que le RNA messager défini par Jacob et Monod [7] serait porteur de l'information génétique structurale. On sait que cet RNA

a été caractérisé par un rapport de bases qui se rapproche de celui du DNA de même origine. Le RNA éosomal a été défini par Carthy et Britten ([8]) comme ayant une composition en bases semblable à celle du RNA ribo-

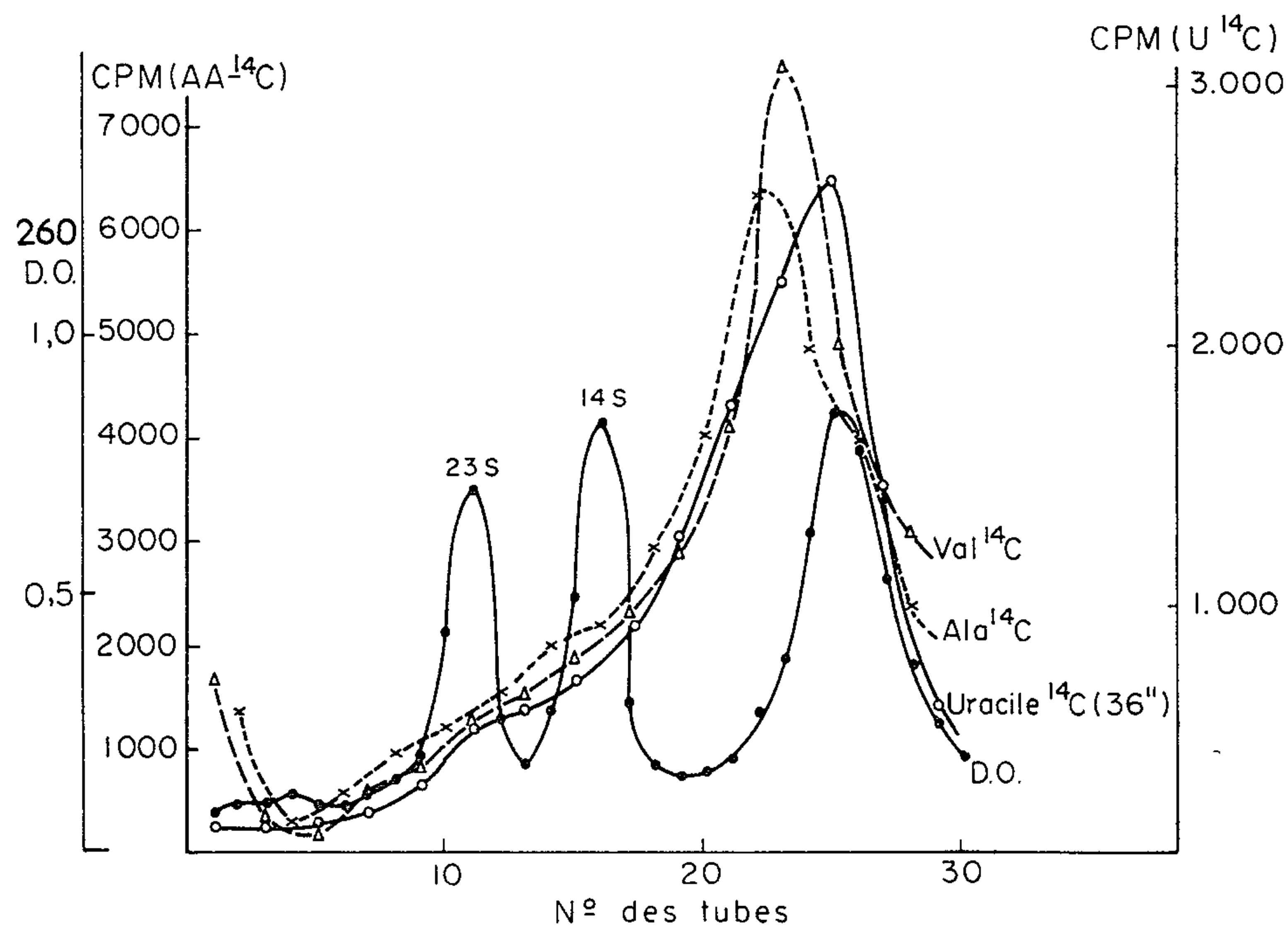


Fig. 1. — Les RNA d'*Alcaligenes fæcalis* sédimentés sur gradient de saccharose.

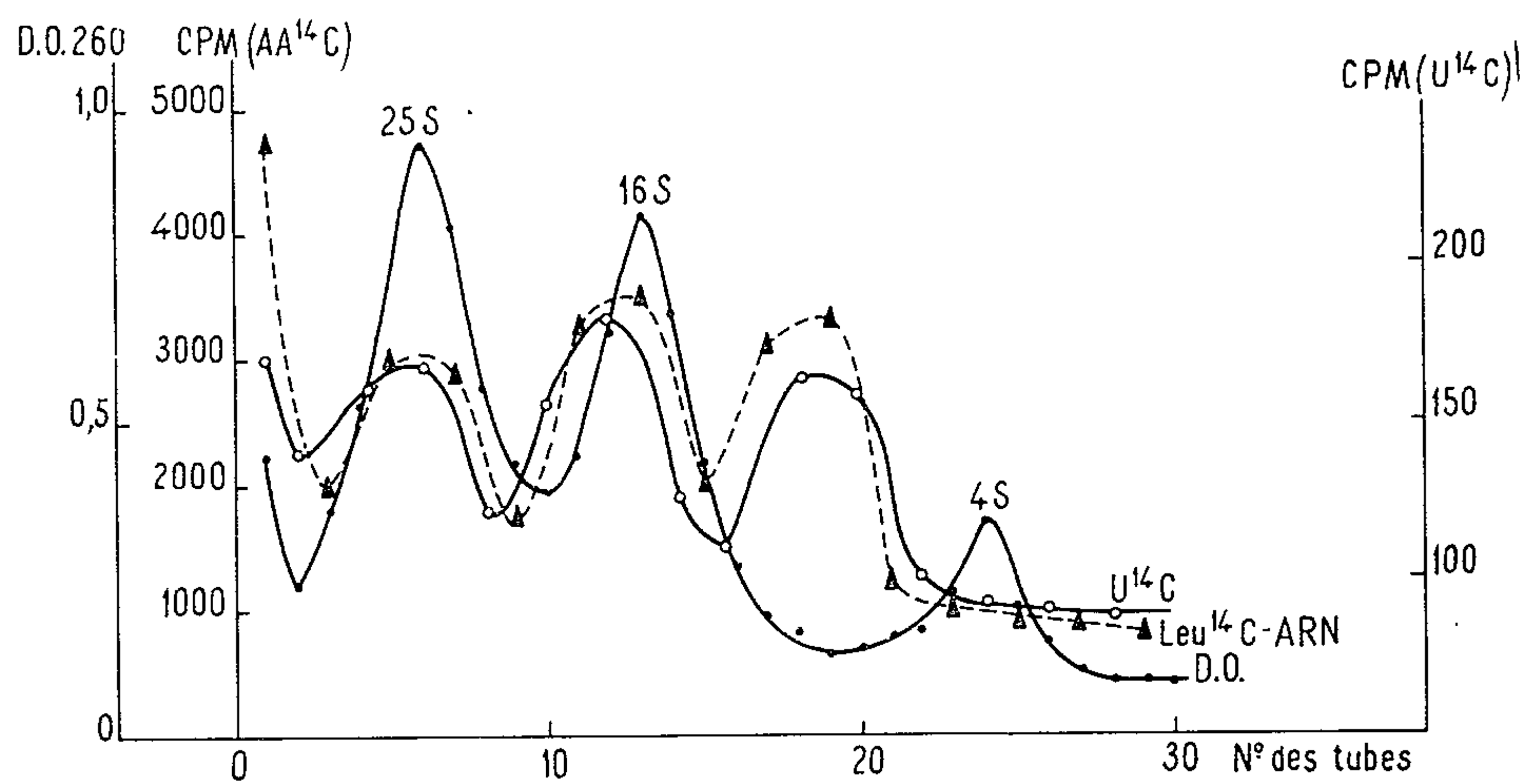


Fig. 2. — Les RNA de levures sédimentés sur gradient de saccharose.

somal dont il serait le précurseur. Après marquage au ^{32}P (30 s) des RNA-mr, nous avons isolé et purifié les RNA totaux d'*Alcaligenes fæcalis* puis fractionné en 8 ou 10 parties à l'aide de sulfate d'ammoniaque dans du tampon phosphate 0,1 M pH 7,4. Sur chaque fraction dialysée nous avons déterminé la capacité à former le complexe « AA-RNA », la teneur en ^{32}P

et le rapport de radioactivité des nucléotides séparés (après hydrolyse alcaline) sur Dowex 1 × 2. Les fractions précipitées entre 60 et 95 % de $(NH_4)_2 SO_4$ donnent généralement deux pics de radioactivité spécifique en ^{32}P (ou U-^{14}C). Les compositions en bases de certaines fractions d'acides nucléiques sont présentées dans le tableau I. Les fractions les plus actives (25 à 30 % de RNA-mr) pour la fixation des acides aminés sont celles qui présentent un rapport de la radioactivité des nucléotides semblable à celui du DNA (tableau II). Par contre les fractions les moins actives ont un rapport des nucléotides marqués proche de celui du RNA

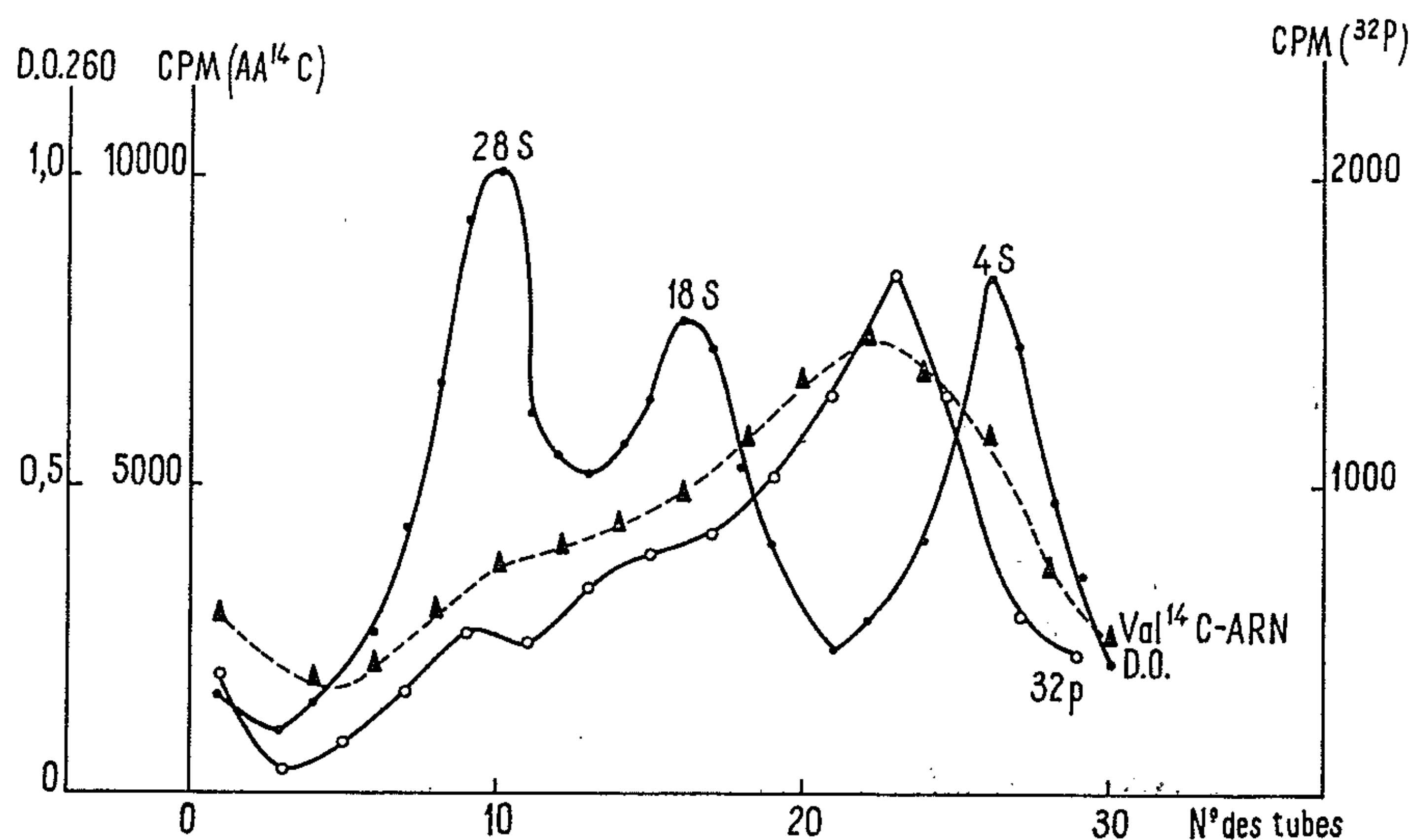


Fig. 3. — Les RNA du foie de Rat sédimentés dans un gradient de saccharose.

ribosomal. La comparaison de ces résultats montre que les fractions acceptrices des acides aminés dans le présent système sont constituées par le RNA messager. Ajoutons que le RNA du virus de la mosaïque jaune du Navet (VMJN) accepte les L-acides aminés en particulier la L-valine dont le taux de fixation est comparable à celui observé avec le RNA homologue (résultats non publiés en collaboration avec le Docteur L. Hirth et ses collaborateurs).

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) M. Beljanski, Mme M. Beljanski et T. Loviny, *Biochim. Biophys. Acta*, 56, 1962, p. 559.

(2) M. Beljanski, *Biochem. Res. Comm.*, 8, 1962, p. 15.

(3) J. Weil a préparé les RNA des levures.

(4) M. Nomura, B. D. Hall et S. Speigelman, *J. Mol. Biol.*, 2, 1960, p. 306.

(5) F. Gros, F. Hiatt, M. Gilbert, W. Kurland, C. G. Risebrough et J. D. Watson, *Nature*, 190, 1961, p. 581.

(6) M. Beljanski et Mme M. Beljanski, *Biochim. Biophys. Acta*, 1963 (sous presse).

(7) F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318.

(8) E. T. Bolton et R. J. Britten, Carnegie Institution of Washington, Year Book, 1961.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité des germanes aliphatiques pour le Rat et la Souris.* Note (*) de M. **Fernand Caujolle**, Mme **Denise Caujolle** et M. **Hubert Bouissou**, présentée par M. René Fabre.

Les tétraalcoylgermanes saturés de C_2 à C_6 sont nettement moins toxiques, pour le Rat et la Souris, que les stannanes homologues; le terme Ge $(C_2H_5)_4$ est le plus agressif, surtout pour le Rat.

Les analogies chimiques de l'étain et du germanium appellent la confrontation biologique de leurs dérivés organiques. Si la toxicité des tétraalcoylstannanes est connue, celle des germanes n'a fait jusqu'ici l'objet que d'études restreintes [(1), (2)].

Avec la collaboration technique de M. Foulquier, de Mlles Gorsse et Maurel, nous avons déterminé pour le Rat et la Souris la toxicité immédiate et différée des germanes normaux de C_2 à C_6, grâce à des échantillons purs, préparés par M. Van der Kerck. Les germanes, purs ou dissous dans l'huile d'olive neutralisée à la concentration de 20 à 50 %, ont été administrés, à dose unique, à la sonde œsophagienne ou par injection intrapéritonéale aseptique à des rats Whystar de 180 ± 10 g et à des souris Swiss de 23 ± 1 g. Les animaux ont été observés pendant 60 à 120 jours. L'exploitation statistique des résultats a été assurée par Mlle Moulas (probits de Bliss).

1. *Essais sur le Rat.* — Seul le tétraéthylgermane présente pour le Rat une toxicité suffisamment nette pour pouvoir être définie par des paramètres précis (3), rapportés sur le tableau ci-dessous; les homologues supérieurs sont tolérés à des doses considérables : ils ne déterminent pas la mort à des doses de 5 à 10 g/kg, représentant les volumes maximaux pouvant être administrés.

Toxicité du tétraéthylgermane. (Doses en grammes par kilogramme.)

Voies d'administration.		Dose maximale jamais mortelle (en 24 heures)	DL_{50} (en 24 heures)	Limites de confiance de la DL_{50} (en 24 heures)	Dose minimale toujours mortelle (en 24 heures)	Temps de crise (jours)	Dose infraléthale.	DL_{50} limite.	Limite de confiance de la DL_{50} limite.
Rat	I. P.	0,25	0,78	(0,57-1,06)	2,0	2	0,25	0,59	(0,48-0,72)
	Per os	0,25	0,73	(0,65-0,81)	1,0	2	0,25	0,70	(0,63-0,78)
Souris	I. P.	1,5	3,58	(2,35-5,55)	4,5	3	1,0	2,28	(1,52-3,43)
	Per os	1,0	7,61	(4,54-12,75)	9,8	8	1,0	2,87	(2,40-3,47)

La symptomatologie est discrète. Aux doses mortelles, les animaux après une phase d'hébétude, s'affalent en décubitus ventral, l'atonie musculaire devient rapidement complète, la respiration s'accélère et devient superficielle, l'agonie est silencieuse; on n'observe aucune convulsion. Aux

doses non mortelles, on remarque un état passager de torpeur, avec, parfois, une respiration haletante; ces signes rétrocèdent rapidement et les survivants récupèrent leur habitus normal, leur courbe de croissance s'identifiant à celle des témoins.

Des examens anatomopathologiques ont été réalisés à divers stades des intoxications provoquées : les seules lésions anatomopathologiques constatées sont une hyperplasie des follicules lymphoïdes de la rate et des signes plus ou moins intenses de congestion hépatique; avec les termes en C_2 et C_3 ces lésions sont plus particulièrement accusées et peuvent être observées encore 30 jours après administration du toxique.

2. *Essais sur la Souris.* — Le tétraéthylgermane est beaucoup moins toxique pour la Souris que pour le Rat; par contre, ses homologues supérieurs, en particulier en C^4 et C^6 sont plus toxiques pour la Souris que pour le Rat.

Le temps de crise pour tous les germanes éprouvés chez la Souris est élevé; la valeur des DL_{50} à longue échéance est toujours considérable. La symptomatologie reste similaire pour les deux espèces.

	Valeur des DL_{50} (Voie intrapéritonéale)	
Nature du germane.	à 10 jours.	à 20 jours.
Tétrapropylgermane	7,52 (4,52-12,51)	5,64 (4,37-7,29)
	à 10 jours.	à 15 jours.
Tétrahexylgermane	8,64 (8,09-9,24)	8,30 (7,71-8,94)

L'autopsie révèle fréquemment une hypertrophie de la rate; les lésions microscopiques sont analogues à celles observées chez le Rat : congestion de la rate (avec hyperplasie folliculaire), du foie et du rein.

Ces essais démontrent que la toxicité des tétraalcoylgermanes est très inférieure à celle des tétraalcoylstannanes homologues; cette remarque offre, par sa généralité dans la série étudiée, un intérêt en vue des applications antiparasitaires des germanes, en particulier en phytopharmacie.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) F. Caujolle, M. Lesbre, D. Meynier et J. Galy, *Toulouse Pharm.*, 3, n° 3, 1956.
(2) M. Rothermundt et K. Burschlies, *Immunitatsforch. u. exp. Th.*, 87, 1936, p. 445.
(3) F. Caujolle et D. Meynier, *Bull. Acad. Nat. Mét.*, 141, 1957, p. 362.

(*Centre de Recherches sur les Toxicités, C. N. R. S., Toulouse.*)

VIROLOGIE. — *Sur la morphologie du bactériophage Twort au microscope électronique.* Note (*) de M. **Jean-François Vieu**, Mlle **Odile Croissant** et M. **Charles Dauguet**, présentée par M. Pierre Lépine.

Le bactériophage Twort étudié en coloration négative a une longueur de 3 000 Å, une tête polyédrique et une queue de 2 000 Å. La morphologie et la structure de la tête, ainsi que celles du manchon protéique et de la plaque terminale de la queue sont précisées.

L'introduction en microscopie électronique des techniques de coloration négative par l'acide phosphotungstique [(4), (10)] et leur application à l'étude des virus animaux et végétaux ont donné des résultats spectaculaires en permettant l'observation directe de la morphologie et de l'architecture même de la particule virale.

Dans le domaine des bactériophages, c'est une véritable classification morphologique des virus bactériens que cette méthode et ses variantes permettent d'envisager : à ce titre les données fournies par l'examen des coliphages de la série T [(2), (5), (6)], des phages φX 174 (11) et ΦR (2), ainsi que du phage P_{22} de *S. typhi-murium* (1) en sont de remarquables exemples.

Il est vraisemblable que des conclusions analogues peuvent être tirées de l'étude des phages staphylococciques dont on sait déjà qu'ils constituent un groupe de virus hétérogène quant à leurs dimensions [(8), (13), (15)] et leur morphologie [(2), (3)] telles que les révèle la microscopie électronique. Parmi ceux-ci le bactériophage Twort [(9), (14)] n'a pas jusqu'à présent été examiné par les méthodes de coloration négative et ce sont les premiers résultats de cette étude que nous exposons ci-dessous.

Le bactériophage, après multiplication sur le staphylocoque Twort, a été purifié par plusieurs cycles de centrifugation à basse et grande vitesse, puis sédimenté à 35 000 t/mn dans une centrifugeuse Spinco; les culots ont été repris dans trois solutions différentes :

1° acétate d'ammonium (1 %), pH 7,4;

2° acétate d'ammonium (1 %) + acide phosphotungstique (1 %) + saccharose (0,02 %), pH 7,4;

3° acide phosphotungstique (1 %) + saccharose (0,2 %), pH 7,4.

A partir de ces trois suspensions (contenant 10^{10} à 10^{11} corpuscules/ml) nous avons préparé les échantillons à examiner, soit en déposant directement une microgoutte de la préparation sur les membranes porte-objet, soit après avoir effectué un mélange de la suspension virale en tampon acétate avec une solution à 2 % d'acide phosphotungstique.

A titre de comparaison nous avons également examiné des préparations du bactériophage Twort ombrées au palladium. Enfin le phage T_2, dont la structure en coloration négative est bien connue ([5]), nous a servi de référence.

Le bactériophage Twort se présente sous deux principaux aspects ([16]) :

1° Une première forme (*photos* 1, 2, 3 et 8) caractérisée par l'intégrité du fourreau protéique de la queue, ne s'observe que dans les préparations en tampon acétate + acide phosphotungstique : le phage d'une longueur totale moyenne de 3 080 ± 130 Å, présente une tête au contour assez régulièrement hexagonal (1 040, 1 060 et 1 050 Å) et dont la forme polyédrique paraît certaine, une queue (2 000 Å de long sur 170 Å de large) occupée sur sa plus grande longueur par l'enveloppe protéique à structure hélicoïdale (périodicité des spires : 40 Å) et qui se termine par une plaque (hauteur : 180 Å) à structure fibrillaire.

2° La seconde forme (*photos* 4, 5, 6, 7 et 9) d'une longueur totale moyenne de 2 960 Å ± 30 Å, se distingue de la précédente par la structure de la queue où l'on distingue :

a. L'axe longitudinal de la queue (75 Å de large dont la partie distale, dénudée sur 850 Å par la rétraction du manchon protéique, ne se termine par aucune structure particulière; cet axe est parcouru dans toute sa longueur par un fin canal interne;

b. le fourreau protéique contracté (965 Å) et épaissi (300 Å), séparé de la base de la tête par un intervalle libre (130 Å) et présentant une structure hélicoïdale;

c. la plaque terminale (600 Å de large sur 230 Å de haut), entraînée par la rétraction du fourreau, apparaît à la fois plus large et plus rigide que dans la première forme et elle comporte cinq à sept fibrilles d'environ 230 Å espacées de 125 Å.

Dans les deux cas, la forme polyédrique de la tête du phage suggère celle d'un octaèdre et parfois celle d'un octaèdre tronqué; c'est pourquoi on a comparé les ombres portées en éclairage oblique par ces deux modèles avec celles observées au microscope électronique après ombrage du bactériophage Twort sous un angle rasant.

La similitude des images observées est un argument de grande valeur en faveur de cette hypothèse.

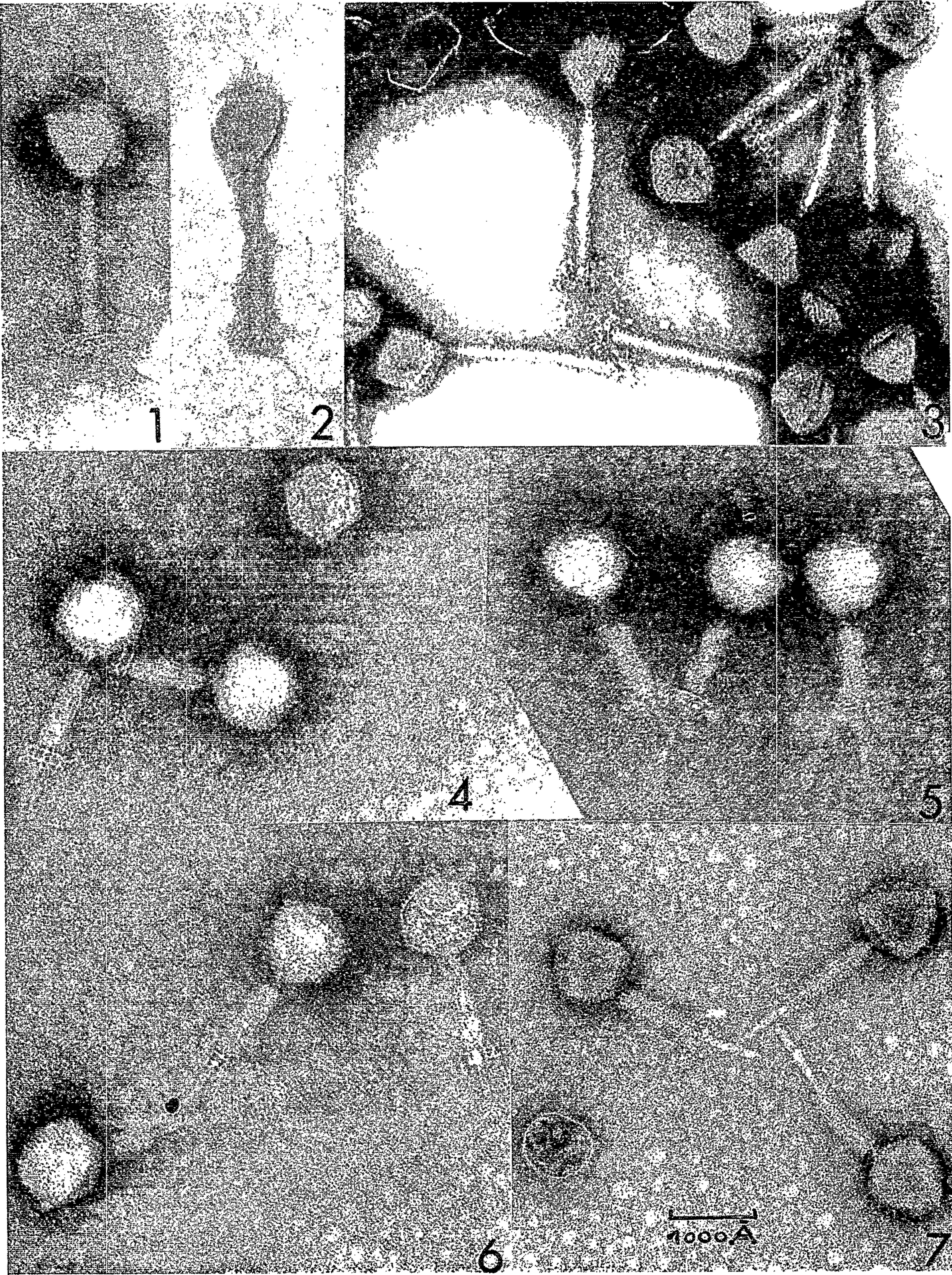
Explication des photographies.

Les microphotographies ont été prises avec un « Elmiskop Siemens E. M. 100 » sous une tension de 80 kV, un diaphragme au condenseur de 200 mμ et un diaphragme de contraste de 30 mμ (G × 140 000).

Photos 1, 2 et 3 — Phage Twort [acétate d'ammonium (1 %) + acide phosphotungstique (1 %) + saccharose (0,2 %)] (G × 140 000).

Photos 4, 5, 6 et 7. — Phage Twort [acide phosphotungstique (1 %) + saccharose (0,2 %)] (G × 140 000).

M. Jean-François Vieu, Mlle Odile Croissant
et M. Charles Dauguet.



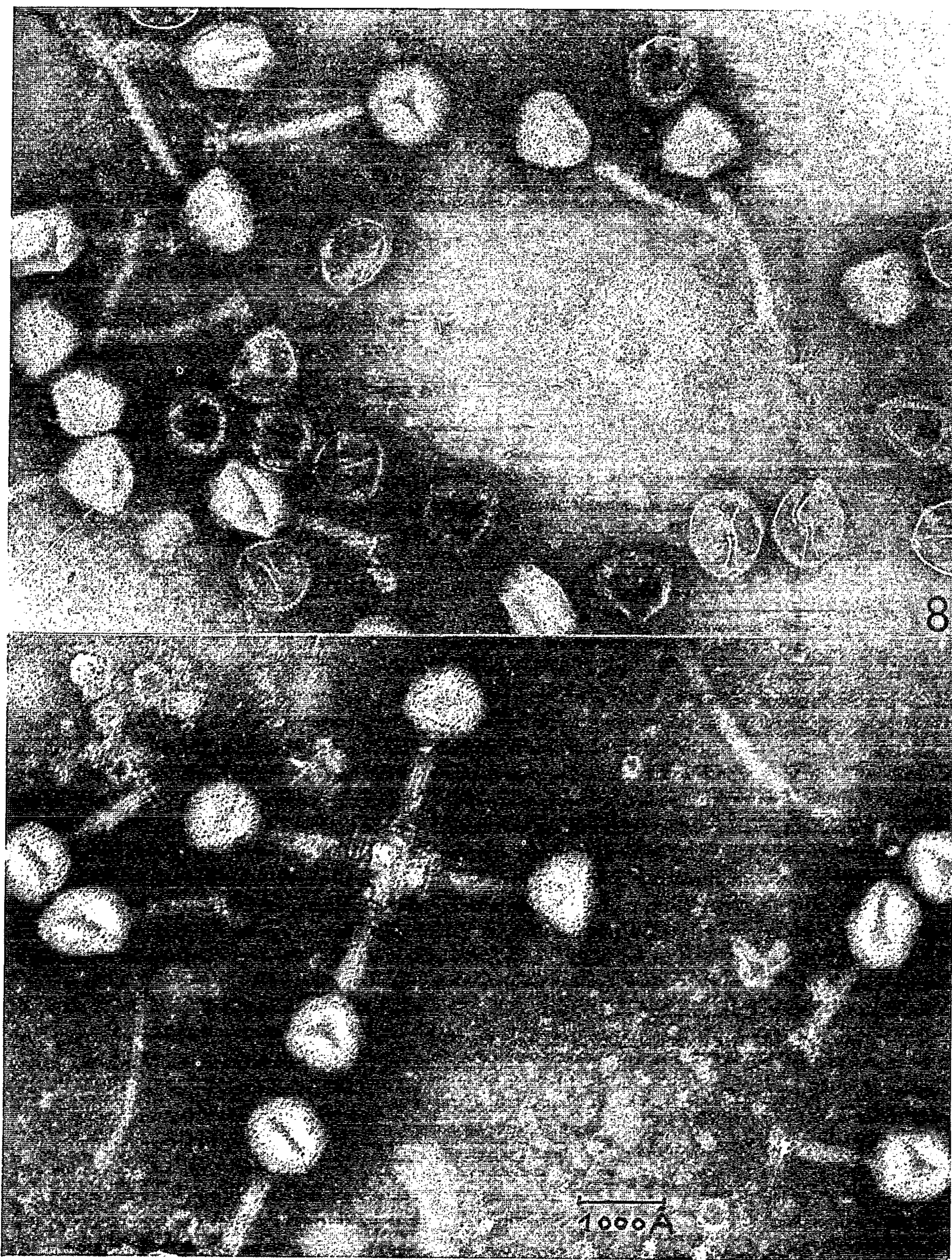

8
1000 A

Photo 8. — Twort [acétate d'ammonium (1 %) + acide phosphotungstique (1 %) + saccharose (0,2 %) après 12 jours à 4°C] (G × 140 000).

Photo 9. — Twort [(acide phosphotungstique (1 %) + saccharose (0,2 %) après 12 jours à + 4°C] (G × 140 000).

L'étude des fantômes montre, d'une part, des têtes de phage entièrement vides, où seule persiste la membrane périphérique dessinant un hexagone régulier (distance des sommets : 970 Å) ; d'autre part, des têtes partiellement vidées de leur DNA et où la coloration négative révèle la présence de sous-unités morphologiques ([5]) partiellement désorganisées.

Dans les suspensions de bactériophage Twort conservées plusieurs jours à + 4° en présence d'acide phosphotungstique (avec ou sans acétate d'ammonium), on retrouve au niveau des têtes des deux variétés morphologiques précédemment décrites les mêmes sous-unités (diamètre : environ 50 Å) non plus dispersées mais régulièrement disposées et orientées sur les faces du polyèdre (*photos* 8 et 9).

Bien que le nombre de ces formations n'ait pas jusqu'à présent été précisé, cette répartition évoque singulièrement la distribution spatiale des capsomères telle qu'elle a été décrite chez plusieurs virus animaux [([7]), ([12])].

(*) Séance du 1er juillet 1963.

([1]) T. F. ANDERSON, *Proc. Europ. Reg. Conf. on Electron Microscopy*, Delft, 2, 1960, p. 1008-1011.
([2]) D. E. BRADLEY, *J. gen. Microbiology*, 29, 1962, p. 503-516.
([3]) D. E. BRADLEY et D. KAY, *J. gen. Microbiology*, 23, 1960, p. 553.
([4]) S. BRENNER et R. W. HORNE, *Bioph. Acta*, 34, 1959, p. 103.
([5]) S. BRENNER, G. STREISINGER, R. W. HORNE, S. P. CHAMPE, L. BARNETT, S. BENZER et M. W. RIES, *J. mol. Biol.*, 1, 1959, p. 281.
([6]) D. J. CUNNINGS et L. M. KOZLOFF, *J. mol. Biol.*, 5, 1962, p. 50-62.
([7]) W. TH. DAEMS, *Ant. v. Leeuwenhoek.*, 29, 1963, p. 16-21.
([8]) J. FARRANT et P. M. ROUNTREE, *J. gen. Microbiology*, 9, 1953, p. 288-292.
([9]) J. GIUNTINI, P. LÉPINE, P. NICOLLE et O. CROISSANT, *Ann. Inst. Pasteur*, 73, 1947, p. 579-582.
([10]) C. E. HALL, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 1, 1955, p. 1.
([11]) C. E. HALL, E. MC LEAN et I. TESSMANN, *J. mol. Biol.*, 1, 1959, p. 192-194.
([12]) R. W. HORNE et P. WILDY, *Virology*, 15, 1961, p. 348.
([13]) J. F. HOTCHIN, *J. gen. Microbiology*, 10, 1954, p. 250-260.
([14]) P. LÉPINE, J. GIUNTINI, O. CROISSANT et P. NICOLLE, *Ann. Inst. Pasteur*, 75, 1947, p. 582-584.
([15]) S. ORTEL, *Zbl. f. Bakt.*, 1, orig. 176, 1959, p. 35-50.
([16]) Les dimensions du bactériophage Twort sont données à ± 15 Å près ([2]) et représentent la moyenne de plusieurs mesures.

(Institut Pasteur, Service des Virus, Service du Bactériophage.)

IMMUNOLOGIE. — *Sur les propriétés inhibitrices des sérums humains et animaux vis-à-vis du pouvoir hémolytique de la saponine.* Note (*) de MM. **Rémy Richou, Raymond Jensen, Claude Belin** et **Georges Schuster** présentée par M. Clément Bressou.

Des recherches que nous poursuivons actuellement sur la saponine [1] — remarquable substance adjuvante et stimulante de l'immunité — nous ont conduits à rechercher si les sérums humains et animaux possédaient la propriété d'inhiber son pouvoir hémolytique.

Nous avons étudié les propriétés inhibitrices de :

45 sérums de lapins;
18 » de bovins;
5 » de moutons;
24 » de chevaux.

vis-à-vis du pouvoir hémolytique de la saponine pour les érythrocytes de lapin.

Technique utilisée. — Nous avons employé une solution de saponine à 10 % en eau physiologique. Après filtration sur papier, nous avons évalué sa *dose minimale hémolytique*, c'est-à-dire la plus petite quantité de cette solution capable d'hémolyser une goutte de globules rouges de lapin lavés trois fois et dilués au 1/3.

Pour établir cette dose minimale hémolytique, on porte dans des tubes à hémolyse et sous forme de dilutions des quantités décroissantes de la solution de saponine, par exemple, 1 ml de la dilution au 1/100, 1/300, 1/500, 1/1000, etc. On ramène le volume de chaque tube à 2 ml par addition d'eau physiologique, puis on ajoute dans chaque tube une goutte d'érythrocytes de lapin.

Après agitation, on place les tubes à l'étuve à 37° pendant 1 h. Après une demi-heure d'étuve, on agite de nouveau les tubes afin de rendre les mélanges homogènes. La lecture de l'hémolyse est faite aussitôt après la sortie de l'étuve.

Notre solution de saponine avait une dose minimale hémolytique égale à 1/8000.

Pour évaluer les propriétés inhibitrices des sérums vis-à-vis du pouvoir hémolytique de la saponine, nous avons opéré de la façon suivante :

Dans une série de tubes à hémolyse, on place 1 ml de la solution de saponine au 1/800, *soit* 10 *doses minimales hémolytiques.* On ajoute des quantités variables de sérum : 1, 0,3, 0,2, 0,15, 0,1, 0,05 et 0,03 ml. On ramène le volume de chaque tube à 2 ml avec de l'eau physiologique. On ajoute une goutte d'érythrocytes de lapin. La lecture est faite après 1 h de séjour à l'étuve à 37°.

La tableau I rend compte des résultats obtenus avec les sérums des différentes espèces animales.

TABLEAU I.

Sérums de :	Nombre de sérums.	Quantité de sérum pur neutralisant 10 D. M. H. de la solution de saponine (ml).			
		+ 0,2-0,3.	+ 0,1-0,2.	+ 0,05-0,1.	+ 0,03-0,05.
Lapins	45	9	22	12	2
Bovins	18	3	6	7	2
Moutons	5	3	2	-	-
Chevaux	24	-	11	13	-

Le cholestérol possédant la propriété de neutraliser le pouvoir hémolytique de la saponine, nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher le pouvoir antihémolytique vis-à-vis de la saponine de sérums humains renfermant un taux plus ou moins élevé de cholestérol.

Le tableau II résume les résultats que nous avons enregistrés avec 32 sérums humains. Il indique le taux de cholestérol de chaque sérum et la quantité de ce sérum, *dilué* au 1/10 en eau physiologique, capable de neutraliser 10 doses minimales hémolytiques de la solution de saponine au 1/10.

TABLEAU II.

Sérum nos	Taux de cholestérol (°/oo).	Quantité de sérum dilué au 1/10e nécessaire à la neutralisation de 10 D. M. H. de la solution de saponine à 10 %.	Sérum nos	Taux de cholestérol (°/oo).	Quantité de sérum dilué au 1/10e nécessaire à la neutralisation de 10 D. M. H. de la solution de saponine à 10 %.
1	2,15	+0,3 -0,5	17	2,60	+0,2-0,3
2	3,30	+0,10-0,15	18	2,90	+ 0,3
3	2	+0,3 -0,5	19	2,70	+0,2-0,3
4	1,50	+0,3 -0,5	20	2,65	+0,3-0,5
5	1,65	+0,3 -0,5	21	2,95	+0,3-0,5
6	2,35	+0,3 -0,5	22	1,95	+0,3-0,5
7	2,60	+0,2 -0,3	23	3,05	+0,2-0,3
8	2,70	+0,2 -0,3	24	2,35	+0,3-0,5
9	1,50	+0,5 -1	25	1,80	+0,3-0,5
10	1,50	+0,5 -1	26	2,45	+0,3-0,5
11	3,05	+0,2 -0,3	27	2,35	+0,3-0,5
12	2,80	+0,2 -0,3	28	2,40	+0,3-0,5
13	1,40	+0,3 -0,5	29	1,60	+0,3-0,5
14	1,80	+0,3 -0,5	30	2,30	+0,2-0,3
15	1,35	+0,3 -0,5	31	3,45	+0,2-0,3
16	2,80	+0,2 -0,3	32	2,30	+0,3-0,5

Il ressort de l'ensemble de ces résultats que les sérums de lapins, de bovins, de moutons et de chevaux, à des doses comprises entre 0,03 et 0,3 ml, se montrent capables de neutraliser 10 doses minimales hémolytiques d'une solution de saponine à 10 %.

En ce qui concerne les sérums humains, on constate dans l'ensemble qu'il faut d'autant moins de sérum pour neutraliser le pouvoir hémolytique de la saponine que la quantité de cholestérol qu'ils renferment est plus élevée.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) *Voir* à ce propos : R. Richou, R. Jensen et Cl. Belin, *Comptes rendus*, 257, 1963 (sous presse).

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Modifications électrophorétiques des protéines sériques du Rat accompagnant la polyarthrite expérimentale consécutive à l'injection d'une émulsion de mycobactéries ou de certains de leurs constituants.* Note (*) de MM. **Jean Lacapère** et **Philippe Goullet** [1], présentée par M. Raymond Turpin.

Les arthrites expérimentales consécutives à l'injection de mycobactéries ou de certains de leurs éléments chimiques constitutifs, émulsionnés dans la paraffine, s'accompagnent de modifications quantitatives des protéines sériques : baisse de l'albumine, augmentation des α_1-, α_2- et β-globulines, ainsi que des α_1-, α_2- et β-« glycoprotéines ».

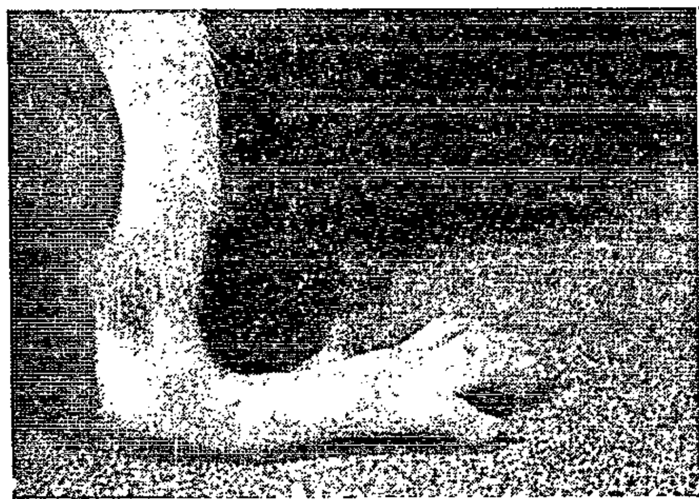
C. M. Pearson [2], B. H. Waksman [3] et R. H. Houssay [4] ont montré chacun de leur côté que l'injection d'émulsion de mycobactéries dans la paraffine était capable de déterminer chez le Rat l'apparition de polyarthrites.

Nous avons repris ces expériences (*fig.* 1) et entre autres examens, étudié par l'électrophorèse sur papier les modifications des protéines sériques du Rat au cours de cette polyarthrite provoquée.

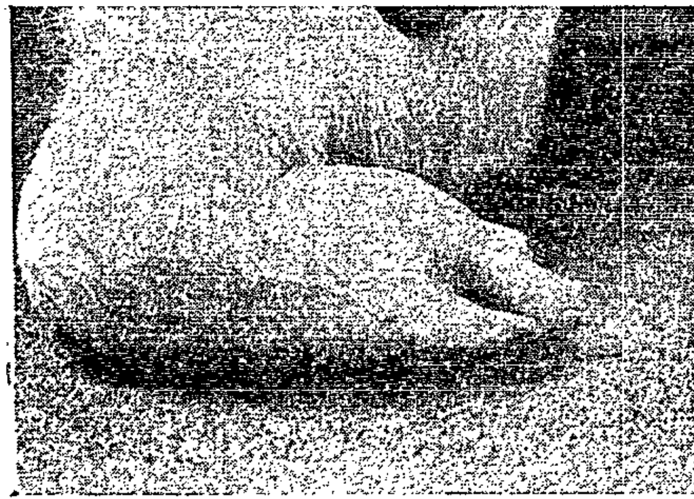
Des rats blancs sélectionnés et des rats « Long Evans » ont été inoculés avec des mycobactéries tuées : B. K., B. C. G., Phloei, Stefanski, ou certains de leurs éléments chimiques extraits des cires D, fournis par E. Lederer [5].

Dans tous les cas les produits injectés étaient émulsionnés dans la paraffine et injectés dans le coussinet adipeux plantaire d'une patte postérieure à la dose de 0,5 ml d'une préparation contenant 1 mg de produit actif ou de germes desséchés par millilitre.

Dès le lendemain de chaque inoculation surviennent des réactions inflammatoires locales dont l'évolution persiste pendant plusieurs semaines. Les arthrites apparaissent du 9e au 40e jour après l'injection, dans une proportion et avec une intensité variables, selon le produit injecté. Elles portent sur les articulations interphalangiennes, les métacarpo ou métatarso-phalangiennes, les carpes (ou tarses), les radio- ou tibio-tarsiennes (articula-

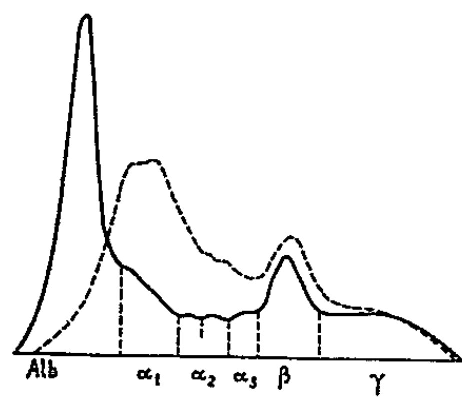


Patte postérieure d'un rat normal.



Patte postérieure d'un rat arthritique.

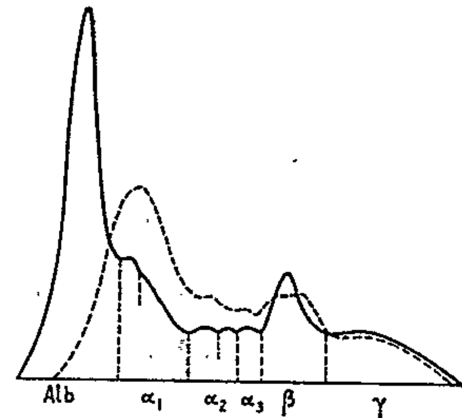
Fig. 1.



Avant inoculation.
Courbe 276.

Albumine	45	%
α_1	15,75	»
α_2	6	»
α_3	3,75	,
β	15,75	»
γ	14,25	»

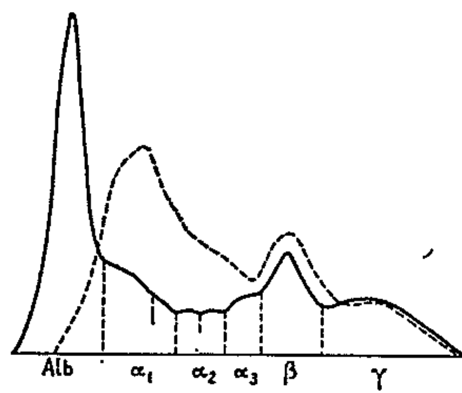
(Protides totaux : 83 g/l.)



Rat inoculé avec de la paraffine.
Courbe 276 *bis*.

Albumine	46,25	%
α_1	16,50	»
α_2	6,75	»
α_3	3,75	»
β	14,25	»
γ	12,50	»

(Protides totaux : 78 g/l.)

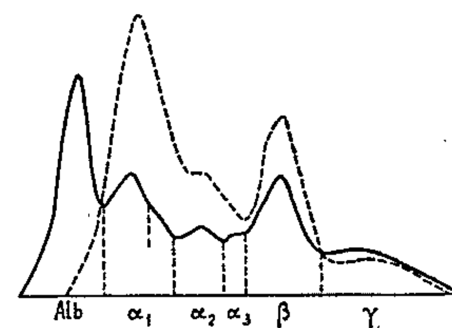


Avant inoculation.

Courbe 279.

Albumine	43,75	%
α_1	15,75	»
α_2	6,75	»
α_3	6,50	»
β	15,25	»
γ	12	»

(Protides totaux : 79 g/l.)



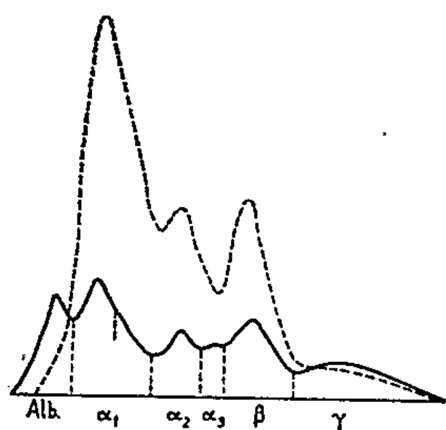
18 jours après inoculation d'une émulsion de B. C. G.

Courbe 279 *bis*.

Albumine	29	%
α_1	24	»
α_2	10,50	»
α_3	3	»
β	21,50	»
γ	12	»

(Protides totaux : 69 g/l.)

Fig. 2.

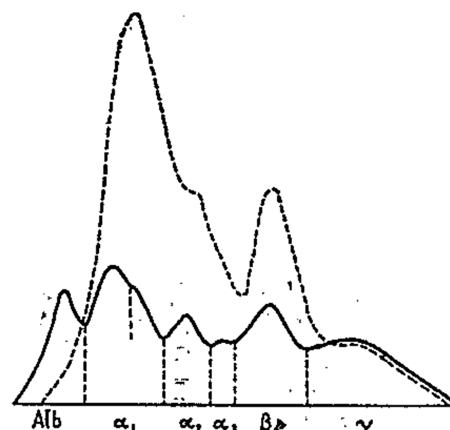


Arthrite en évolution aiguë.
Courbe 115.

Albumine	18	%
α_1	31	,
α_2	11	»
α_3	5,75	»
β	16,50	»
γ	17,75	»

(Protides totaux : 73,5 g/l.)

Fig. 3.



Évolution inflammatoire persistante.
Courbe 143.

Albumine	13,75	%
α_1	30,75	»
α_2	11,50	»
α_3	5,25	»
β	20	»
γ	19	»

(Protides totaux : 90 g/l.)

Fig. 4.

tions recouvertes de peau glabre). Plus rarement, on observe des arthrites des coudes ou des genoux. L'atteinte des articulations intervertébrales de la queue est pratiquement constante (peau glabre) tandis que les articulations de la colonne vertébrale proprement dite n'ont, jusqu'à ce jour, jamais été touchées.

En même temps il se développe parfois un syndrome de Reiter (urétrite, conjonctivite, diarrhée) tandis que plus fréquemment on observe l'apparition de nodosités cutanées sur les oreilles, le museau ou la queue. Elles sont recouvertes d'un épiderme tantôt intact et tantôt atteint de lésions psoriasiformes (E. Henocq et J. F. Pasquier) [6].

Après une durée variable s'étendant d'un à trois mois l'état aigu et les douleurs à la pression cessent, mais les déformations, le plus souvent hypertrophiques, et les ankyloses persistent indéfiniment.

Dans l'ensemble nos essais portent actuellement sur 450 rats.

Les prises de sang effectuées à différentes phases évolutives de la maladie, ont intéressé 252 animaux.

Chaque détermination a été pratiquée à l'aide de la cuve à évaporation limitée décrite par Groulade [7], en tampon Michaelis pH 8,6, sous une différence de potentiel de 4,25 V/cm pendant 16 h.

Les quantités de sérum déposé étaient de 5 μl pour les protéinogrammes et de 40 μl pour les « glycoprotéinogrammes ».

Après migration et fixation, les protéines ont été colorées par l'amidoschwartz et les « glycoprotéines » par la méthode à l'acide périodique-réactif de Schiff.

Densitométrie et évaluations quantitatives ont été faites à l'aide d'un « Integraph Elphor ».

Les résultats que nous avons obtenus montrent dans leur ensemble que les arthrites s'accompagnent de modifications quantitatives des protéines sériques : baisse de l'albumine, augmentation des α_1-, α_2-, β-globulines et des α_1-, α_2-, β-« glycoprotéines ». Par contre, les sérums que nous avons étudiés, ne nous ont pas permis de mettre en évidence jusqu'à maintenant, durant l'évolution de l'arthrite, une augmentation significative des γ-globulines.

La figure 2 représente les résultats comparatifs obtenus chez deux animaux de la même portée avant et après inoculation pour l'un (rat n° 276) d'une simple émulsion de paraffine, pour l'autre (rat n° 279) d'une émulsion de B. C. G. (protéines en trait plein, « glycoprotéines » en trait pointillé).

Le second prélèvement sérique correspond au début de l'apparition des arthrites chez le rat inoculé au B. C. G. soit 18 jours après l'inoculation, (courbe 279 *bis*).

L'électrophorèse met en évidence (courbe 279 *bis*) une nette diminution de l'albumine, une augmentation importante des α_1-globulines et α_1-« glycoprotéines » et à un moindre degré des α_2- et β-globulines, ainsi que des α_2- et β-« glycoprotéines ».

La figure 3 correspond à la phase de pleine évolution de la polyarthrite (rat n° 115), soit dans ce cas le 23e jour après son apparition. On observe la chute de l'albumine, l'augmentation très importante des α_1-globulines qui porte sur les deux sous-fractions α_1, l'augmentation des α_2-globulines, et la forte élévation de la teneur en α_1-, α_2- et β-« glycoprotéines ».

Au cours de l'évolution il y a parallélisme entre les données cliniques et ces données électrophorétiques. La rémission des arthrites s'accompagne dans les cas observés d'une remontée de l'albumine et d'une diminution des globulines. Par contre, dans les formes sévères avec arthrites persistantes et atteinte importante de l'état général, les perturbations électrophorétiques précitées restent particulièrement intenses.

On le voit sur la figure 4 qui montre le tracé obtenu à partir d'un sérum de Rat présentant encore des arthrites 11 semaines après inoculation à l'émulsion de cire D (rat n° 143). Il est intéressant de noter que la réaction inflammatoire locale consécutive à l'inoculation avait disparu depuis six semaines.

Bien qu'il soit difficile tout au moins au début de l'apparition des arthrites, de faire la part exacte de ce qui revient aux réactions inflammatoires locales au niveau du point d'inoculation et aux réactions arthritiques proprement dites, notre première série d'expériences montre que les polyarthrites provoquées chez le Rat par l'injection d'émulsions de mycobactéries (adjuvant de Freund) ou de certains de leurs constituants, s'accompagnent de modifications quantitatives des protéines sériques.

Des expériences se poursuivent à l'aide de divers composants chimiques extraits de B. K. ou de mycobactéries diverses capables de déterminer dans 95 % des cas l'apparition d'arthrites précoces, intenses et s'accompagnant de modifications électrophorétiques des protéines sériques. L'emploi de ces composants doués d'une haute efficacité et particulièrement riches en acide α, ε-diaminopimélique (E. Lederer), suggère que ce dernier pourrait être un des facteurs responsables de l'arthrite, selon une pathogénie rappelant un processus d'hypersensibilisation de type retardé.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) Avec la collaboration technique de J. Magot et C. Payet.

(2) C. M. Pearson, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 91, 1956, p. 95.

(3) B. H. Waksman, *J. Exp. Med.*, 113, n° 3, 1er mars 1961, p. 485.

(4) R. H. Houssay, *Rev. Soc. Argentina de Biologica*, 36, n°s 3-6, 1960, p. 182.

(5) E. Lederer, *Arch. Biochemistry and Biophysics*, 1, 1962, p. 283.

(6) Conférence faite à l'Hôpital Cochin. A paraître dans *Pathologie et Biologie* en 1963.

(7) J. Groulade, *Electrophorèse sur papier (appareil et techniques)*, Allier, Grenoble, 1961.

(*Institut Prophylactique*, 36, *rue d'Assas*, *Paris*, 6e.)

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1963.

(Suite et fin.)

Évolution et auto-régulation, par ALBERT VANDEL in *Ann. Biol.*, T. H, fasc. 3-4, 1963; 1 extrait, 24 cm.

L'Istituto superiore di Sanità, 1935-1960. Roma, 1961; 1 vol. 31 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Paysans, votre combat. Essai d'économie rurale à l'usage des agriculteurs, par LUCE PRAULT. Supplément à Paysans de la Loire, 1963; 1 vol. 30 cm.

An outline of international programs in the atmospheric sciences. Washington, National academy of sciences, National research council. Publication 1 085; 1963; 1 fasc. 28 cm.

L'École de chimie de Frémy, par GEORGES KERSAINT, in *Bulletin de la Société chimique de France*, 1963. Paris, Masson, 1 extrait, 27 cm.

Conseil international des unions scientifiques. *Committee on Space Research* (COSPAR). 4e *assemblée générale*, Varsovie, 3-12 juin 1963. *Rapport national français*; 1 fasc. 27 cm.

Monographies d'histochimie et de morphologie dynamique. *Histo-enzymologie des glandes endocrines*, par L. ARVY. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Géométrie affine plane et nombres réels, par GEORGES PAPY avec la collaboration de PIERRE DEBBAUT, in *Collection Frédérique*. I. Bruxelles, Presses universitaires, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Étude de la composition de l'alcali-cellulose et du volume réel d'une molécule de cellulose, par F. A. ABADIE-MAUMERT. Oslo, Nordahls Trykkeri, 1963; 1 fasc. 30 cm.

Città di Siracusa. Celebrazioni Archimedee del sec. XX. 11-16 aprile 1961. Vol. I. *Conferenze generali e simposio di geometria differenziale.* Vol. II. *Simposio di analisi.* Vol. III. *Simposio di meccanica e matematica applicata.* Edizioni Oderisi, Gubbio, 1962; 3 vol. 25 cm.

Académie des sciences de Lituanie. Institut botanique. *Horticulture décorative.* Vilnius, 1963; 1 vol. 23 cm (en langue lituanienne).

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Carélie. *Questions de génétique des cultures céréalières. Méthode d'injection.* Moscou, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. Section de Sibérie. Institut de mathématiques. *Problèmes statiques plans de la théorie de l'élasticité dans les domaines à une seule liaison et à deux liaisons*, par SERGEÏ M. BELONOSOV. Novosibirsk, 1962; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Académie des sciences du Kazakstan. *Paléozoïque inférieur du bassin de vanadium du Tian Chan septentional et de la limite ouest du Kazakstan central*, par STEPAN G. ANKINOVITCH. Alma-Ata, 1961; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. Institut de botanique. *Matériaux pour l'histoire de la mycoflore au Kazakstan*, par Sof'ja R. Chvartsman. Alma-Ata, 1962; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. Institut des sciences géologiques. *Trilobites précambriens du Kazakstan*, par Nikolai K. Ivchin. Alma-Ata, 1962; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. *Géologie, pétrographie et particularités génétiques du gisement de Ronlikhin dans l'Altai minier*, par Tamara A. Rounjantseva. Alma-Ata, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Mollusques bivalves du paléozoïque moyen d'Atason*, par Anil' M. Sadykov. Alma-Ata, 1962; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Académie des sciences du Tadjikistan. Bibliothèque scientifique centrale. *La science dans le Tadjikistan soviétique. Index bibliographique* 1951-1960, par D. S. Leïvi, N. S. Nazarova. Douchambe, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Mécanismes électroniques en chimie organique, par Marc Julia. Préface de Marcel Delépine. Deuxième édition revue et augmentée. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Hommage au doyen Gaston Giraud. Discours prononcés le 3 novembre 1961 à l'occasion de l'hommage rendu au doyen Gaston Giraud et de l'inauguration de l'amphithéâtre qui porte son nom. 1 plaquette 25 cm.

Flore de Madagascar et des Comores (Plantes vasculaires), par Henri Humbert. 189e famille. *Composées*, par Henri Humbert. Tome III. Paris, Muséum national d'histoire naturelle, 1963; 1 vol. 25 cm.

Quelques documents inédits sur Gay-Lussac. Remarques sur son œuvre scientifique, par Jean Lecomte, in 87e *Congrès des Sociétés savantes*, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Pol Bouin fils et petit-fils de vétérinaires, par Robert Courrier, in *Actualités et culture vétérinaires*, n° 42, mars-avril 1963; 1 fasc. 27 cm.

Académie des sciences d'Outre-Mer. *Livre blanc.* Tome I. *Introduction. Sciences morales et politiques.* Tome II. *Sciences naturelles et médicales.* Tome III. *Sciences techniques.* Bruxelles, 1962 et 1963; 3 vol. 24,5 cm.

Étude de la laque donnée par le Thorium avec le sel trisodique de l'acide p-sulfophényl-azochromatropique (S. P. A. D. N. S.). — 1re partie : *Comportement en milieu chlorhydrique et recherches de sa composition moléculaire*, par Solange Fleury. Extrait du *Bulletin de la Société chimique de France*, 1963, p. 378; 1 extrait 27 cm.

Application de la désintégration $^{132}Te \xrightarrow{\beta-} {}^{132}I$ *à la préparation de molécules marquées*, par Jean-Pierre Adloff et Madeleine Adlof-Bacher. Extrait de *Production and use of short-lived radioisotopes from reactors*, vol. I. Vienna, Aut. International atomic energy agency, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Alexander Moritzi, by Sir Gavin de Beer, from *Annals of Science*, vol. 16, n° 4, 1960; 1 extrait 24,5 cm.

The identity of Isopyrum aquilegioides *L.*, by Sir Gavin de Beer and William T. Stearn. London, *Bulletin of the British Museum (Natural history) Botany.* Vol. 2, n° 7, 1960; 1 fasc. 24,5 cm.

Pre-dialectical logic, by Vojtech Filkorn. Bratislava publishing House of the Slovak Academy of Sciences, 1963; 1 vol. 21 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 17 JUILLET 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL dépose sur le Bureau de l'Académie les tomes V et VI, 3e série, des *Œuvres d'Euler* publiées sous les auspices de la Société Helvétique des sciences naturelles.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— Par M. **LOUIS DE BROGLIE** : *La contribution de Pierre Bouguer à la marine*, par M. ROLAND LAMONTAGNE.

— Par MM. **ROGER BRARD**, **JEAN-JACQUES TRILLAT** et **HENRI BÉNARD** : *La télévision radiologique*, par M. MARCEL NOIX. Préface de M. JEAN VERNE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

— *La physique expérimentale au* XVIIIe *siècle*, par M. JEAN TORLAIS.

— Ciba Foundation Study Group no 15 : *Pathogenesis of Leprosy*, in honour of Professor V. R. KHANOLKAR.

— United States atomic energy commission : *Medical Aspects of radiation Accidents*, a Handbook for physicians, health physicists and industrial hygienists. Eugene L. Saenger, Editor.

— Inter-American nuclear energy commission : *4th Inter-American symposium on the peaceful application of nuclear energy*, Mexico city, April 9-13, 1962. Tomes I et II.

— *Métallurgie physique*, par BRUCE CHALMERS, traduit par MM. GÉRARD DONZÉ et DANIEL DUTILLOY. Préface de M. PAUL LACOMBE.

COMMISSIONS. DÉLÉGATIONS.

MM. **JACQUES TRÉFOUËL** et **MAURICE LEMOIGNE** sont désignés pour faire partie, avec les Secrétaires perpétuels, de la Commission du Prix Osiris de l'Institut en 1963.

M. **CAMILLE ARAMBOURG** est désigné pour représenter l'Académie au Ve **CONGRÈS PANAFRICAIN DE PRÉHISTOIRE ET DE L'ÉTUDE DU QUATERNAIRE** qui aura lieu à Ténériffe (îles Canaries) du 2 au 9 septembre 1963.

La séance est levée à 15 h 40 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Limiteur de débit à cavitation.*
Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Louis Castex**.

Les expériences effectuées sur les ajutages différents permettent de conclure à la bonne efficacité du dispositif préconisé, l'accroissement du débit ne dépassant pas 25 % lorsque la charge varie dans le rapport de 1 à 5.

Dans une Note précédente (¹), nous avons décrit un dispositif limiteur de débit et avons examiné son fonctionnement du point de vue qualitatif.

La présente Note est relative aux résultats numériques obtenus.

Les expériences ont porté sur les quatre ajutages caractérisés chacun par la longueur du divergent.

Le tableau ci-après donne les valeurs critiques Q_c et $(H_1 - H_2)_c$ du débit et de la charge correspondant au seuil de cavitation, ainsi que ces mêmes valeurs critiques mesurées expérimentalement. La différence entre ces valeurs provient de la perte de charge dans le convergent. Si l'on tient compte de cette dernière, on aboutit aux valeurs $(H_1 - H_2)_c$ indiquées dans la dernière colonne du tableau. Il apparaît une bonne coïncidence entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de Q_c et $(H_1 - H_2)_c$.

N° de l'ajutage.	Longueur du divergent L (mm).	Seuil de cavitation calculé pour $\xi = 0$.		Seuil de cavitation mesuré.		Pertes de charge ξ (m).	Seuil de cavitation en tenant compte des pertes de charge $H_1 - H_2$ (m).
		$H_1 - H_2$ (m).	Q (l/s).	$H_1 - H_2$ (m).	Q (l/s).		
1	300	0,800	4,80	2,20	5,00	1,34	2,15
2	504	0,285	4,71	1,60	4,90	1,33	1,61
3	703	0,102	4,65	1,42	4,80	1,31	1,42
4	900	0,051	4,59	1,30	4,75	1,25	1,32

La figure 1 reproduit pour chaque ajutage la courbe de débit Q obtenue en fonction de $H_1 - H_2$. Nous avons reporté sur ce graphique les quatre valeurs critiques Q_c et $(H_1 - H_2)_c$ pour lesquelles apparaît la cavitation.

Pour des valeurs inférieures à ce seuil, les courbes obtenues sont d'allure parabolique. Pour des valeurs supérieures, les courbes sont pratiquement confondues et montrent nettement la limitation du débit obtenu par le dispositif.

Les expériences ont été réalisées pour différentes valeurs de H_2 entre 0,20 et 0,50 m et la pression atmosphérique h_a a varié entre 9,90 et 10,40 m. Nous n'avons pas observé d'influence systématique de ces paramètres.

Pour des valeurs de la charge inférieures au seuil de cavitation, les courbes tracées sur les figures 2 et 3 donnent la perte de charge dans le divergent en fonction du carré du débit.

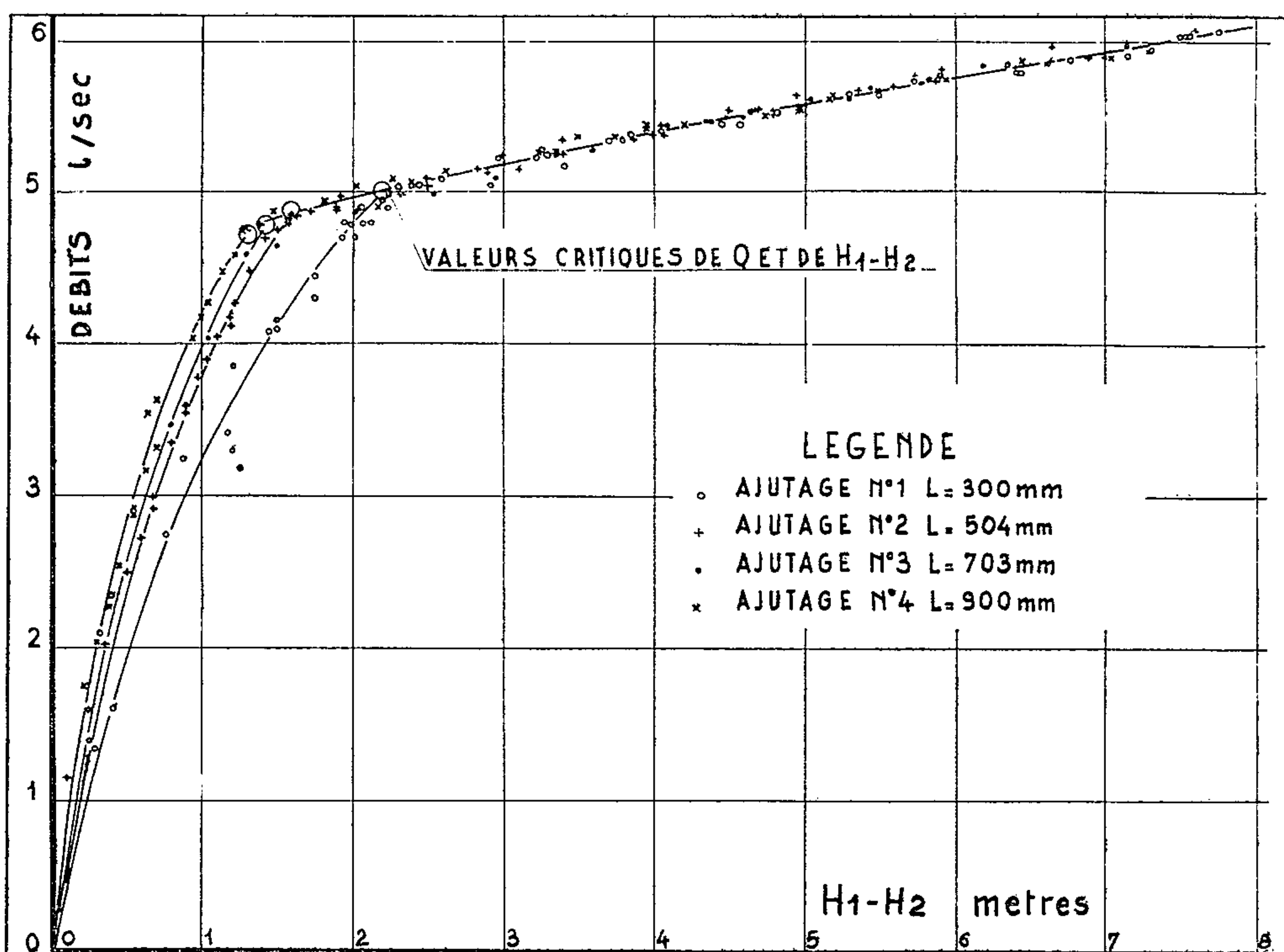


Figure 1

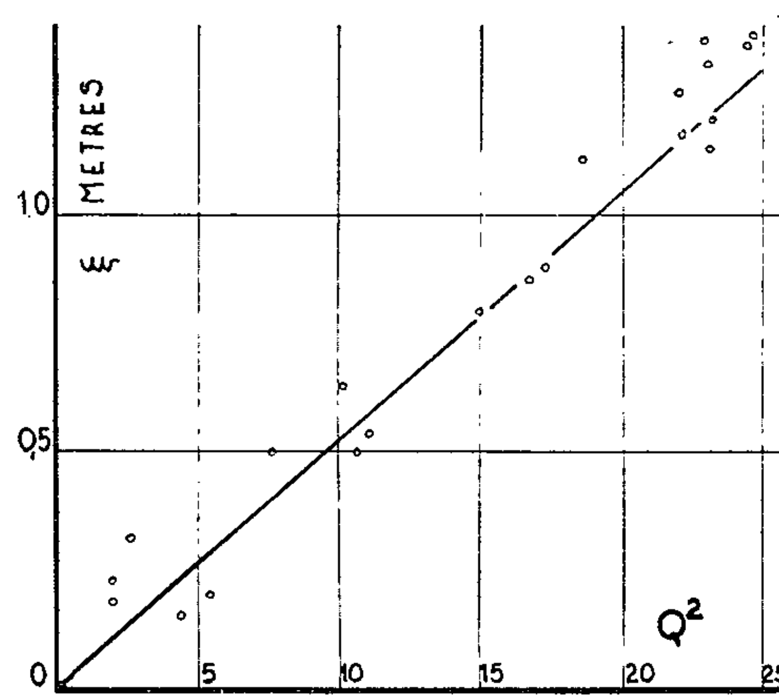


Figure 2

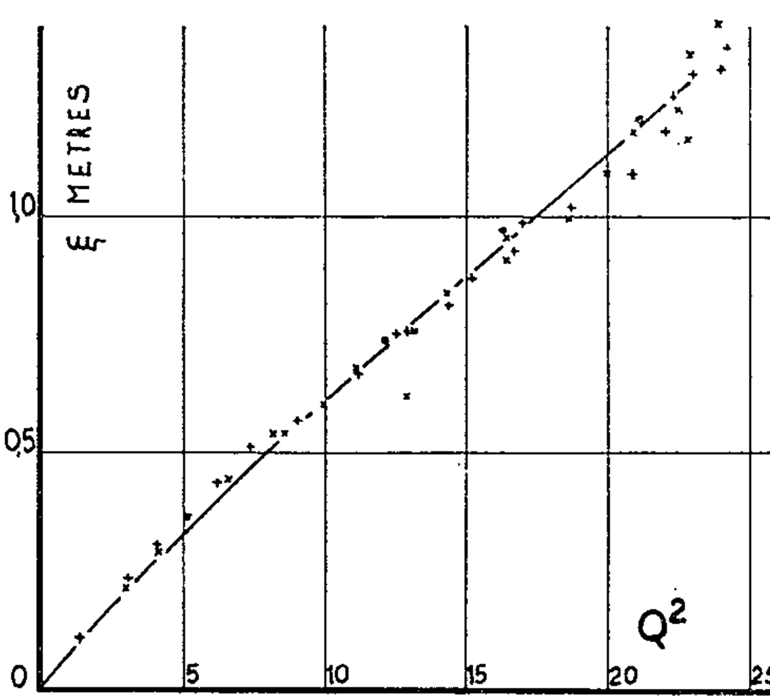


Figure 3

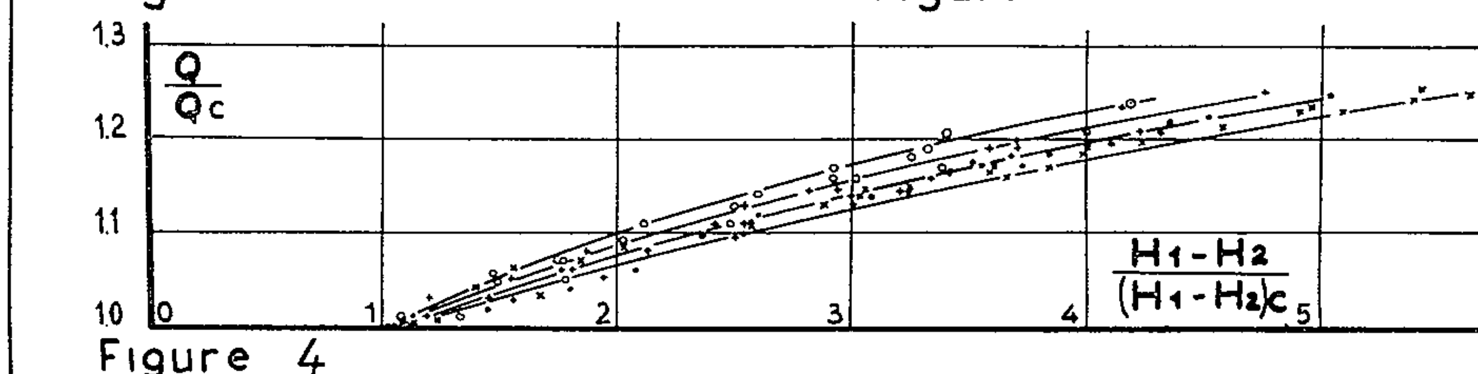


Figure 4

Pour l'ajutage n° 1 correspondant au divergent le plus court (300 mm) la dispersion des points expérimentaux est une conséquence de l'instabilité de l'écoulement provoquée par des tendances au décollement. Par contre, pour les trois autres ajutages, la dispersion est bien moindre et, par ailleurs, les trois courbes sont confondues, ce qui montre qu'il existe une certaine compensation entre l'accroissement des pertes de charge par frottement dans le divergent et la diminution des pertes de charge singulières.

Nous avons reporté sur la figure 4 les courbes donnant Q/Q_c en fonction de $(H_1 - H_2)/(H_1 - H_2)_c$. Ces courbes montrent que pour des valeurs supérieures au seuil de cavitation, la majoration du débit obtenu est relativement faible vis-à-vis de l'accroissement de la charge. Dans le cas de l'ajutage n° 4, le débit augmente de 22 % lorsque la charge varie dans le rapport de 1 à 5.

Les expériences réalisées mettent en évidence le fonctionnement sûr et efficace du dispositif de limitation de débit basé sur les phénomènes de cavitation.

Si le divergent est suffisamment long, l'écoulement est très régulier, très stable, et ne comporte qu'un seul type d'écoulement. La cavitation n'introduit pas de décollement nuisible.

Les formules établies permettent dans tous les cas de déterminer les dimensions de l'ajutage en fonction des paramètres Q et $H_1 - H_2$ qui constituent les données du problème.

Notons, enfin, que l'observation directe et les photographies prises au millionième de seconde ont permis d'apporter quelques précisions sur la formation et le développement d'une « poche de cavitation ».

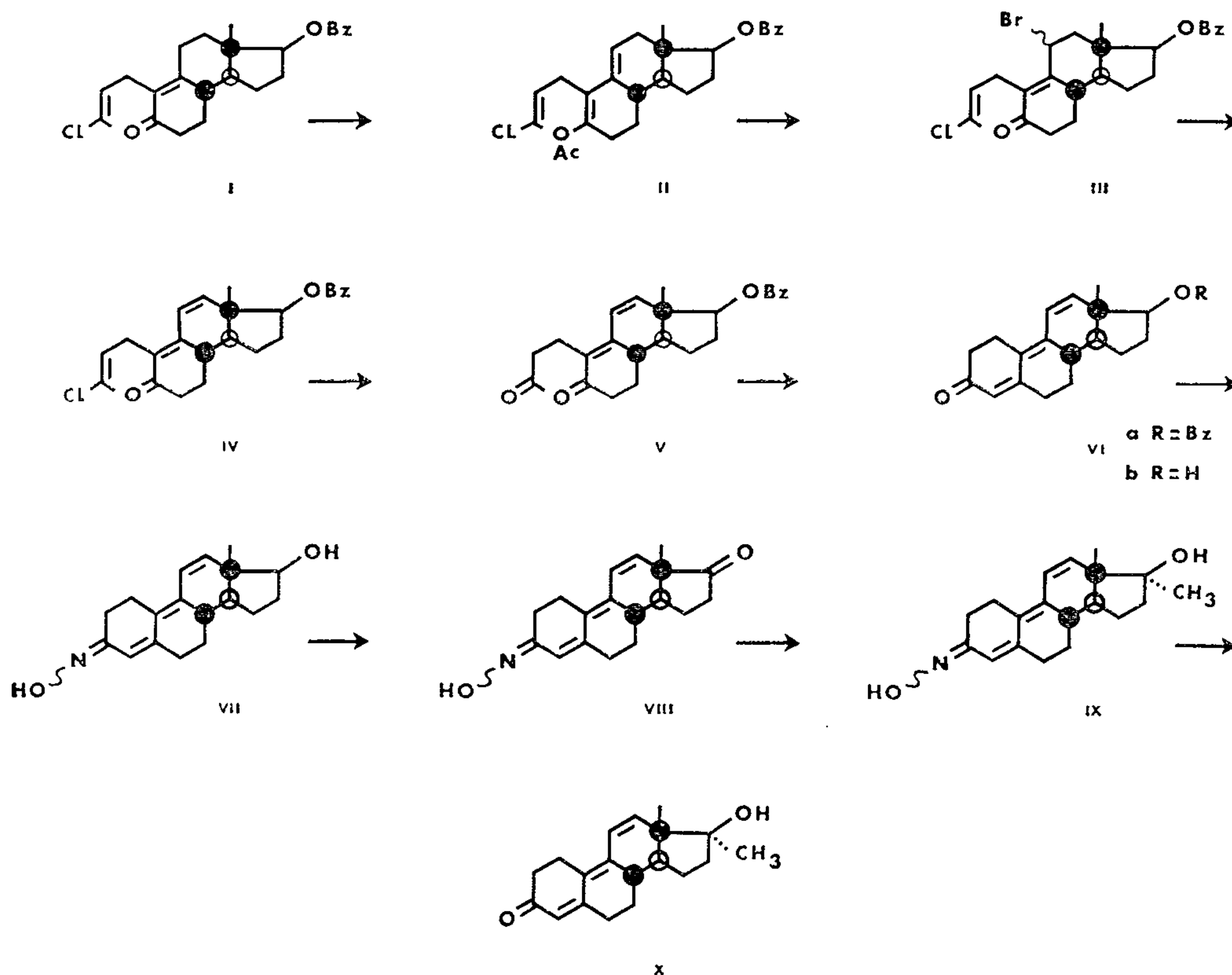
(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5248.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Un analogue triénique de la méthyltestostérone.* Note (*) de MM. **Léon Velluz, Gérard Nominé, Robert Bucourt** et **Jean Mathieu.**

Dans le cadre de nos recherches sur la synthèse totale et stéréospécifique des matières stéroïdes, un diène tricyclique offrait plusieurs possibilités de transformation. Ce terme de passage, le 3-chloro 4.5-séco 5-oxo 17-benzoxy 19-nor-androsta 2.9-diène (I) ([1]), optiquement actif, devint ainsi le point de départ d'une suite de réactions prenant pour but l'accès à l'un des analogues triéniques du principe hormonal usuellement connu sous le nom de méthyltestostérone.

Nous rapportons dans cette Note préliminaire les opérations qui ont de la sorte conduit à la 9(10), 11(12)-déhydro 17 α-méthyl 19-nor-testostérone (X), et nous signalons brièvement les effets androgènes de la nouvelle substance administrée *per os*.



a. Dans un premier temps, l'attaque du sécostéroïde (I) (F 93°, $[\alpha]_D + 45°$ en méthanol) par l'anhydride acétique en présence d'acide *p*-toluène sulfonique a fourni sans difficulté l'acétate d'énol (II) (F 124°, $[\alpha]_D + 93°$ en dioxane). La stabilité du groupement chlorovinylique précurseur du futur carbonyle 3 autorise dans ce cas un bon rendement. Après bromuration

ménagée de l'énol (III), suivie d'une débromhydratation en diméthylformamide par le carbonate de lithium (IV), on a procédé à l'hydrolyse génératrice de la fonction cétone en 3 (V) (F 139°, $[\alpha]_D - 47°$ en éthanol).

Dans un second temps, la cyclisation à basse température par le *t*-amylate de sodium a conduit, comme prévu, à l'androstatriénolone [(VI*a*), F 154°, $[\alpha]_D + 117°$ en éthanol; (VI*b*), F 186°, $[\alpha]_D + 19°$ en éthanol]. L'échec de plusieurs méthodes pour protéger préalablement le carbonyle en 3 a nécessité sur le triène (VI) une oximation en milieu tamponné, laquelle a conduit au mélange des oximes *syn* et *anti* (VII), dont l'une seulement a pu être cristallisée (F 175°).

Finalement, après oxydation en 17 (VIII), le réactif de Grignard a fourni le méthylcarbinol (IX) puis, après échange pyruvique, la méthyltriénolone attendue (X) (F 170°, $[\alpha]_D - 59°$ en éthanol).

b. L'expérimentation biologique a été entreprise dans notre laboratoire par Mme Feyel-Cabanes. Nous en communiquons ci-après un bref compte rendu.

Administré par voie buccale chez le jeune Rat mâle castré, aux doses quotidiennes de 0,01 à 0,25 mg pendant 10 jours, le stéroïde triénique (X) s'est révélé au moins 50 fois plus androgène que la méthyltestostérone. Par rapport à celle-ci, les effets sur le *levator ani* se sont également montrés sensiblement supérieurs.

L'analogue synthétique ici décrit apparaît donc comme un dérivé extrêmement actif, par voie buccale, dans la série déjà très éprouvée des stéroïdes androgènes et anabolisants.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) L. Velluz, G. Nominé et J. Mathieu, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 725; *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084 (avec Toromanoff, Bertin, Tessier et Pierdet).

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

VIROLOGIE. — *Étude de l'infection poliomyélitique expérimentale chez les singes porteurs d'anticorps neutralisants.* Note (*) de M. **Robert Debré**, Mme **Victoria Drouhet**, M. **André Boué** et Mme **Édith Bargeton**.

L'absence presque constante du virus poliomyélitique au niveau des muqueuses nasale, olfactive et pharyngée, sa présence exceptionnelle dans les ganglions lymphatiques régionaux et le nerf olfactif chez le singe immunisé, inoculé par voie nasale, contrastent avec la présence du virus dans les mêmes prélèvements chez le singe dépourvu d'anticorps et étudié à la période prévirémique. La multiplication virale est constante au niveau du tube digestif, mais les prélèvements de gorge sont rarement positifs chez les singes immunisés gardés en observation au-delà de la période paralytique des témoins; les quelques lésions histologiques discrètes du système nerveux central n'entraînent pas de signes cliniques.

Au cours de nos précédentes recherches nous avons étudié chez le Singe *Cynomolgus* la pénétration dans l'organisme du virus poliomyélitique à la suite de divers modes d'inoculation ([1]). Utilisant les mêmes techniques nous avons voulu déterminer le rôle des anticorps neutralisants, la pénétration du virus dans l'organisme et en particulier dans le système nerveux central à la suite de l'inoculation nasale chez les singes immunisés (vaccin antipoliomyélitique inactivé).

Immunisation des singes. — Seize singes ont été immunisés avec le vaccin antipoliomyélitique à virus inactivé. Le jour de l'inoculation les taux des anticorps neutralisant le poliovirus I étaient répartis de la façon suivante :

Titre d'anticorps..........	1/4 (*)	1/64	1/256	1/512	1/1024	1/2048
Nombre de singes.........	1	2	5	2	1	5

(*) Dans notre étude nous avons éliminé le singe qui n'avait qu'un taux d'anticorps à 1/4 le jour de l'inoculation et qui a été sacrifié à la 24e heure.

Inoculation. — L'inoculation par voie nasale a été faite par pulvérisation d'une suspension virulente à l'aide d'un pulvérisateur introduit dans la narine. Toutes les inoculations ont été unilatérales et, seul, le côté droit a reçu la pulvérisation. La dose virulente est constituée d'une suspension de virus Mahoney et est comprise entre 2 et 10.10^5 D. I. C. T. 50.

Surveillance et sacrifice des animaux. — Les animaux sont groupés par deux dans les cages et examinés tous les jours; les signes de faiblesse musculaire sont appréciés par leur habileté à se maintenir accrochés aux barreaux de la cage.

— Deux singes ont été sacrifiés 24 h après l'inoculation; deux, 48 h après; deux, 72 h après. Les prélèvements effectués lors de l'autopsie de ces animaux étaient destinés aux études virologiques.

— Cinq autres singes ont été sacrifiés le 6e, le 8e, le 10e et le 14e jours. Les prélèvements effectués lors de l'autopsie étaient destinés aux études virologiques et sérologiques.

— Enfin, cinq singes ont été laissés en observation et n'ont été sacrifiés que plusieurs mois après l'inoculation.

Infection poliomyélitique. — Sur les 16 singes inoculés, l'infection poliomyélitique a pu être démontrée chez 14 d'entre eux, soit par la présence du virus dans les selles et son élimination pendant plusieurs jours, soit par l'ascension du titre des anticorps neutralisants.

La présence d'un taux élevé d'anticorps neutralisants n'empêche pas l'infection poliomyélitique et la multiplication virale a pu être démontrée chez les 13 singes présentant un titre élevé d'anticorps obtenus par vaccination sous-cutanée avec virus inactivé.

On note, contrastant avec la constance de l'élimination fécale (tableau I,

TABREAU I.

Recherche du poliovirus I dans les selles.

	Singe n°									
	44.	46.	47.	48.	49.	50.	51.	52.	55.	58.
2ᵉ jour......	+	+		+		+	+	+		+
3ᵉ »	+ (S)°	+	+	+	+	+	+	+		+
4ᵉ »			+		+				+	
5ᵉ »										
6ᵉ »		+		+ (S)°		+	+	+	o	+
7ᵉ »			+		+				+	
8ᵉ »		+	+		+	+ (S)°	+	+ (S)°		+
14ᵉ »			+ (S)°		+				+	
15ᵉ »					+				+	

(S)°, singes sacrifiés.

contrôle jusqu'au 14ᵉ jour) le petit nombre d'animaux éliminant le virus au niveau du pharynx. Deux singes sur huit animaux sûrement infectés ont été trouvés porteurs de poliovirus I dans la gorge, alors que chez les animaux dépourvus d'anticorps on retrouve régulièrement le virus dans les prélèvements pharyngés.

Ces constatations sont à rapprocher des études qui ont été faites chez l'Homme, en particulier par Wehrle et coll. ([2]).

Étude sérologique. — Lés contrôles sérologiques effectués le 8ᵉ jour après l'inoculation ne nous ont montré une élévation significative des anticorps que chez un singe qui avait un titre à 1/64 le jour de l'inoculation. Chez tous les autres animaux qui avaient un titre d'anticorps élevé, il n'y a pas eu de modification significative du taux des anticorps. On constate donc que, dans nos conditions d'études, dès que le titre des anticorps est élevé, l'infection avec un virus poliomyélitique est possible mais ne s'accompagne pas d'un effet de rappel sur le titre des anticorps (tableau II).

TABLEAU II.

Titrage des anticorps neutralisant le type I.

	Singe n°								
	55.	47.	58.	49.	46.	48.	50.	51.	52.
Jour de l'inoculation...	64	256	256	512	2048	2048	2048	2048	2048
8ᵉ jour..............	256	256	256	1024	2048	2048	1024	2048	1024

Chaque nombre exprime la réciproque du titre d'anticorps.

Étude de la pénétration du virus poliomyélitique. — Le deuxième objet de notre recherche était la voie de pénétration suivie chez le singe immunisé, par comparaison avec ce que nous avions observé chez le singe dépourvu d'immunité.

Étude virologique. Virémie. — La virémie a été recherchée le 2e et le 3e jours après l'inoculation, moment où elle a toujours été trouvée positive dans nos recherches chez les singes non immunisés. Sur sept singes sûrement infectés nous n'avons jamais pu isoler de virus dans le sang.

Alors que toutes les recherches de virus faites sur les muqueuses pharyngée, nasale et olfactive, et sur les amygdales sont positives chez les animaux non immunisés, le virus poliomyélitique n'a pu être isolé, sur les quatre singes soumis à cette recherche, que chez un seul animal et sur un seul prélèvement (muqueuse olfactive).

Dans le tableau III sont indiqués les résultats de ces recherches chez

TABLEAU III.

Résultats virologiques des prélèvements effectués chez des singes immunisés et chez des singes non immunisés après inoculation nasale de virus Mahoney.

	Singes immunisés.				Singes non immunisés.
Numéro des singes	45.	57.	53.	44.	22.
Titre d'anticorps avant inoculation	1/256.	1/1024.	1/256.	1/512.	0.
Délais de sacrifice	24 h.	48 h.	48 h.	72 h.	24 h.
Muqueuse pharyngée	0	0	0	0	+
» nasale	0	0	0	0	+
» olfactive	0	0	+	0	+
Amygdales	0	0	0	0	+
Ganglions rétro-pharyngien	+	0	0	0	+
» maxillaires	0	0	0	0	—
» cervicaux	0	0	0	0	0
» sphéno-palatin	0	0	0	—	+
» Gasser	0	0	0	0	+
Nerf olfactif	0	+	0	0	—
Bulbe olfactif	0	0	0	0	+
Tronc cérébral	0	0	—	0	—
Cerveau	0	0	—	0	0

les singes immunisés, par comparaison avec les résultats obtenus chez les singes non immunisés, inoculés avec la même dose, avec la même technique et sacrifiés à la 24e heure au moment où le virus est présent dans le sang.

Au niveau des voies nerveuses empruntées chez les témoins par le virus nous n'avons pu isoler le virus que dans un seul cas et en très petite quantité dans le nerf olfactif.

Au niveau des voies lymphatiques, également empruntées par le virus, il n'a pu être isolé que dans un seul cas dans le ganglion rétro-pharyngien (ce qui correspond à un isolement positif dans la gorge).

Dans le système nerveux central le virus n'a jamais été retrouvé.

Étude histologique. — Quatre singes sacrifiés le 6e, le 8e, le 10e et le 14e jours ont pu être examinés par les méthodes anatomo-pathologiques. L'étude a porté à différents niveaux sur la moelle, en particulier le renflement cervical et lombaire, le tronc cérébral, les hémisphères cérébraux et cérébelleux, ainsi que les bulbes olfactifs et le ganglion de Gasser. Deux de ces singes présentaient des lésions caractéristiques de poliomyélite antérieure aiguë au niveau du système nerveux. L'un d'entre eux avait des lésions de type inflammatoire, sans altérations neuronales notables, au niveau du tronc cérébral (noyau de l'ambigu et *locus niger*) et des thalamus (taux d'anticorps 1/256, tableau IV). L'autre présentait des lésions plus importantes, à la fois inflammatoires et neurologiques. Ces altérations étaient toutefois assez discrètes. Les lésions siégeaient essentiellement au niveau des cornes antérieures de la moelle, du tronc cérébral

TABLEAU IV.

Singes inoculés par voie nasale après immunisation par le vaccin tué.
Résultats virologiques, histologiques et cliniques.

Titre d'anticorps avant inoculation.	Nombre de singes		Isolements de virus.							Signes cliniques (paralysie).	Lésions histologiques
					Muqueuses			Système lymphatique ganglion rétro-pharyngien.	Système nerveux nerf olfactif		
	inoculés.	infectés.	Sang.	Gorge.	pharyngée.	nasale.	olfactive.				
1/2048	5	5	–	1/4	–	–	–	–	–	0/5	1/5
1/1024	1	1	0/1	–	0/1	–	0/1	0/1	1/1	–	–
1/512	2	2	0/2	0/1	0/1	–	0/1	0/1	0/1	0/1	0/1
1/256	5	4	0/3	1/2	0/2	–	1/2	1/2	0/2	1/2	2/2
1/64	2	1	0/1	0/1	–	–	–	–	–	0/1	0/1
Dénominateur : Résultats ...... *Numérateur :* Nombre de singes contrôlés	15	13	0/7	2/8	0/4	0/4	1/4	1/4	1/4	1/9	3/9

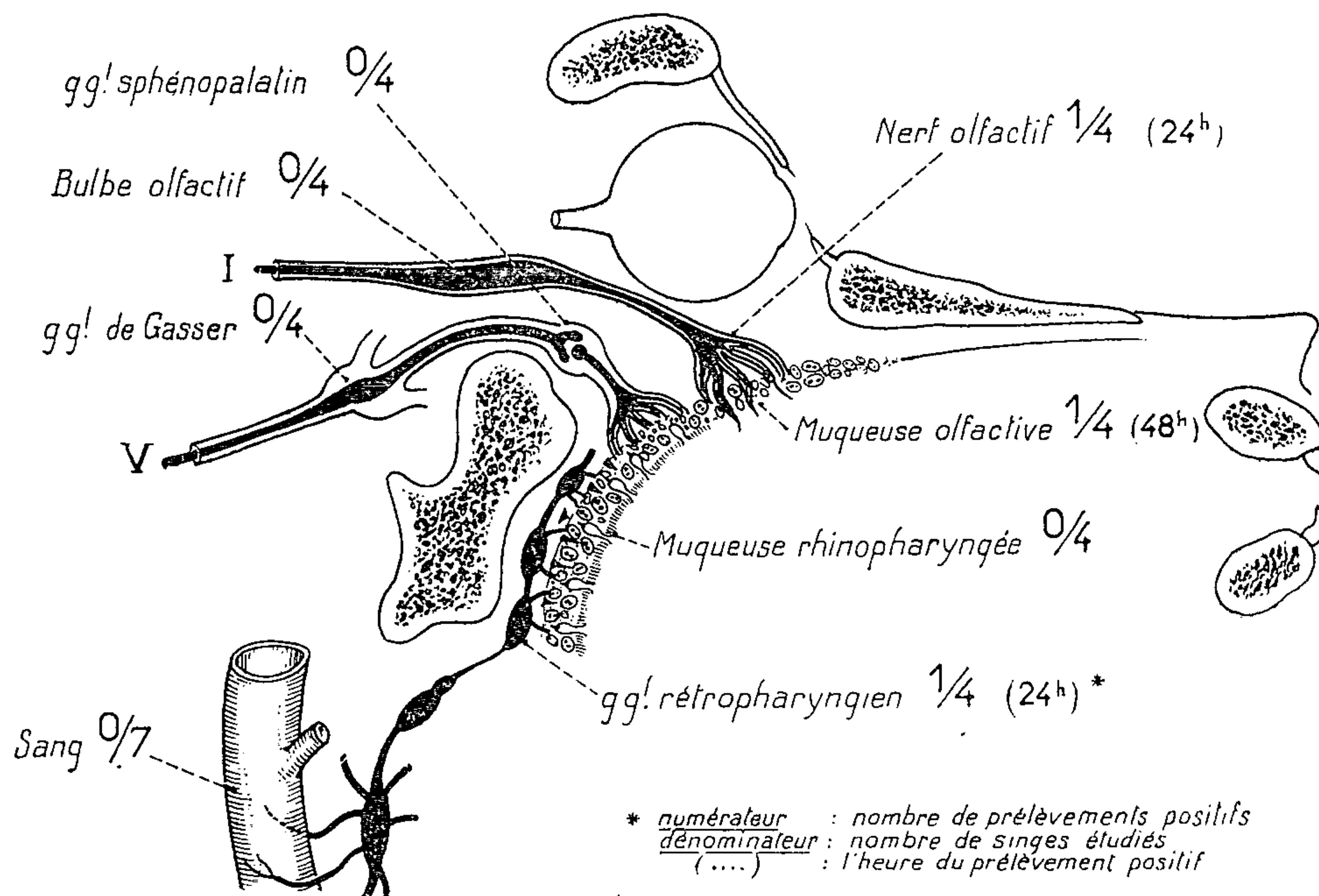
(noyau ambigu et noyau de la VIIIe paire, substance réticulée et noyau rouge) des noyaux du toit du cervelet, et enfin au niveau des thalamus (taux d'anticorps 1/2048).

Ces singes porteurs de lésions poliomyélitiques avaient des altérations inflammatoires unilatérales au niveau de leur bulbe olfactif, du côté de la narine inoculée, le côté opposé étant indemne.

Les deux autres singes de cette série ne montraient aucune anomalie de leur système nerveux.

Enfin, cinq singes ont été sacrifiés 4 et 5 mois après l'inoculation. Deux d'entre eux ne présentaient aucune lésion décelable. Le troisième, par contre (titre d'anticorps 1/256), avait d'importantes raréfactions neuronales unilatérales gauches de la corne antérieure des renflements cervical et lombaire et quelques périvascularites résiduelles, se traduisant cliniquement par une paralysie des membres du côté gauche au 11[e] jour.

PÉNÉTRATION DU POLIOVIRUS APRÈS PULVÉRISATION NASALE CHEZ LES SINGES IMMUNISÉS
ÉTUDE DANS LES PREMIÈRES 72 HEURES



Pour étudier la protection apportée par les anticorps spécifiques vis-à-vis d'une infection poliomyélitique, nous avons choisi une situation extrême comportant l'emploi d'une souche très virulente inoculée à dose massive, enfin la pénétration par voie nasale vis-à-vis de laquelle le singe est particulièrement sensible.

Cette étude de l'infection poliomyélitique expérimentale du singe immunisé par suite de l'inoculation par pulvérisation nasale nous a conduits aux constatations suivantes :

1° La présence d'anticorps neutralisants à un titre satisfaisant le jour de l'inoculation empêche l'apparition de lésions neurologiques cliniquement décelables dans la très grande majorité des cas. L'infection poliomyélitique se développe sous une forme inapparente qui se caractérise du point de vue virologique par les points ci-après :

a. La multiplication virale n'est constante qu'au niveau du tube digestif. Par contre, le virus n'est retrouvé que dans peu de cas au niveau du pharynx

alors qu'il est régulièrement isolé à ce niveau au cours de l'inoculation de l'animal non immunisé.

b. L'étude virologique de la pénétration du virus dans l'organisme ne nous a pas permis de déceler une phase de virémie.

c. L'étude de la multiplication virale et de la pénétration virale nous a montré, au niveau des muqueuses nasale, olfactive et pharyngée, l'absence presque constante du virus et la présence exceptionnelle du virus au niveau des voies lymphatiques et du nerf olfactif.

Tous ces résultats sont en opposition avec ce que nous avions constaté chez le singe non immunisé (*voir* tableau III), mais montrent que le passage du virus dans le système lymphatique et dans le système nerveux peut avoir lieu dans les conditions de notre expérience.

2° L'étude histologique confirme ces possibilités de pénétration du virus jusque dans le système nerveux central où il existe parfois des lésions discrètes qui n'entraînent pas de signes cliniques.

3° Enfin, cette infection ne se traduit pas par une élévation du titre des anticorps neutralisants lorsque ceux-ci atteignent un taux élevé le jour de l'inoculation.

Avec le même virus et la même dose, mais utilisant la voie orale, Craig et Brown ([3]) constatent également que les singes immunisés éliminent le virus dans les selles et seulement chez 8 des 16 singes étudiés il est présent dans la gorge. Bien que l'inoculation de virus par la voie nasale provoque plus de paralysies que le virus inoculé par voie orale, nous n'avons constaté qu'un seul cas de paralysie légère sur 9 singes étudiés, tandis que Craig et Brown obtiennent six cas de paralysies sur 16 singes immunisés. C'est sans doute la présence d'anticorps neutralisants à un titre élevé chez les singes de notre expérience qui explique la meilleure protection de nos singes contre les paralysies. Bodian ([4]) a obtenu une protection presque totale à l'aide de γ-globulines humaines chez le Singe *Cynomolgus*, mais la dose de virus administrée par voie orale a été nettement inférieure.

Dans les tentatives de comparaison que l'on pourrait être amené à faire avec ce qui peut se passer chez l'Homme, il faut remarquer que ces conditions expérimentales doivent rarement être réalisées dans la nature.

(*) Séance du 24 juin 1963.

([1]) R. Debré, A. Boué, V. Drouhet et E. Bargeton, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 330.

([2]) P. F. Wehrle, R. Reichert, O. Carbonaro et B. Portnoy, *Pediatrics*, 21, 1958, p. 353.

([3]) D. E. Craig et G. C. Brown, *Amer. J. Hyg.*, 69, 1959, p. 1-12.

([4]) D. Bodian, *Amer. J. Hyg.*, 56, 1952, p. 78-89.

(*Laboratoire de Virologie de la Société d'Études et de Soins pour les Enfants Poliomyélitiques, Château de Longchamp, Bois de Boulogne, Paris*, 16e.)

MÉDECINE. — *Diffusion des hydrocarbures polybenzéniques dans les milieux vitaux.* Note (*) de MM. **Léon Binet** et **Lucien Mallet.**

La recherche du benzo-3.4 pyrène dans les milieux vitaux amène les auteurs à étudier la végétation spontanée, en particulier des milieux forestiers et des jardins. Ils montrent la fréquence de l'hydrocarbure cancérigène aussi bien dans les productions végétales que dans la terre elle-même.

Au début de nos travaux sur la pollution des milieux vitaux, nous pensions ne devoir rechercher que les manifestations apparentes et relativement contemporaines des dépôts de combustions. Dans ce domaine, dès l'abord, cette contamination se montra d'une importance considérable. Elle pouvait avoir pour corollaire l'apparition de certaines manifestations de type cancéreux.

Ayant envisagé l'existence possible d'origine occulte et souvent ancienne des pollutions des sédiments ainsi que celles de la faune et de la flore terrestre et marine, nous avons entrepris une étude méthodique de tous les milieux où peut se développer la vie, et où les contacts avec les hydrocarbures peuvent se manifester ([1]). Dans des Notes précédentes, nous avions déjà signalé les contaminations par des traces d'hydrocarbures du type benzo-3.4 pyrène des viscères de l'Homme et des animaux de laboratoire et de l'élimination par les voies urinaires chez l'Homme ([2]).

Dans les milieux terrestres et végétaux, forêts et plaines éloignés d'apports apparents de pollutions, nous avions montré la présence d'hydrocarbures cancérigènes ([3]). Comme complément à ces recherches, nous abordons maintenant une étude de certains milieux ruraux français éloignés d'habitations et industries, dans lesquels l'existence des affections néoplasiques paraît assez fréquente.

Nous avons étudié particulièrement certaines régions de la Corrèze et de la Creuse.

Dans le département de la Corrèze, dans une forêt située près de Pompadour, nous avons trouvé :

	En µg/100 g.
Terre :	
a. En profondeur	0,40
b. En surface	0,80
Hypnum (mousses de forêt) :	
a. Avant hydrolyse	0,35
b. Après hydrolyse	4,60
Champignons (polyporus)	0,70
Herbes de sous-bois	Non décelé

Dans le département de la Creuse (Saint-Priest-la-Feuille), département qui nous est plus familier, nous avons trouvé :

	En μg/100g.
Lierre grimpant :	
a. Avant hydrolyse :	
Branches et feuilles	8,5
Fruits	Absence
b. Après hydrolyse :	
Branches et feuilles	Absence
Fruits	Présence d'un hydrocarbure polycondensé dont le spectre se rapproche beaucoup de celui du benzo-3.4 pyrène (exprimé en benzo-3.4 pyrène) 4
Terre du milieu	26

Dans une région voisine de Saint-Priest-la-Feuille, nous avons trouvé pour diverses branches les nombres suivants :

	En μg/100 g.
Branches de gui	0,95
» houx	2
» genêt	Non décelé
» buis	»
» genévrier	0,40

A titre de comparaison, dans une région de l'Eure-et-Loir (forêt de Beaumont), des mousses (hypnum) prélevées sur un arbre ont montré la présence de 1,90 μg/100 g et dans une propriété de Seine-et-Oise (Auvers-sur-Oise) :

	En μg/100 g.
Feuilles de lierre	0,75
Jeunes pousses	Traces
Terre	2

En *conclusion*, nous voyons donc que, quels que soient les lieux, l'étude du milieu végétal et des végétaux eux-mêmes fait apparaître dans un très grand nombre de cas la présence des hydrocarbures pour la terre, aussi bien en surface et en profondeur et quelquefois même davantage en profondeur ([1]).

Le benzopyrène présent à la surface des feuilles peut correspondre à un dépôt pluvieux et aérien et il est facilement solubilisé par l'éther de pétrole. Par contre, l'hydrocarbure n'apparaissant qu'après hydrolyse ayant pénétré les tissus de la plante, a une origine interne, il est transmis par les racines. La présence dans les fruits du lierre grimpant semble en apporter la preuve.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

([1]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 565 et 640; 253, 1961, p. 168; 255, 1962, p. 145.

([2]) *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 1959, nos 13-14, p. 143; *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 943; 251, 1960, p. 1261.

([3]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 958.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur une classe de quasi-groupes idempotents.*

Note (*) de M. JEAN RUEDIN, présentée par M. Henri Villat.

Nous étudions une classe fermée par homomorphisme de quasi-groupes idempotents, dans lesquels le théorème de Jordan-Hölder pour les sous-quasi-groupes contenant un élément déterminé s'applique. Nous donnons des conditions nécessaires et suffisantes pour qu'un complexe d'un tel quasi-groupe soit classe d'une relation d'équivalence régulière à gauche, simplifiable à gauche, ou normale.

1. DÉFINITION 1. — On appelle groupoïde *croisé* un ensemble E muni d'une opération (T) telle que

$$\forall x\in E,\quad \forall y\in E,\quad \forall z\in E,\quad \forall t\in E:\quad (x\mathrm{T}y)\,\mathrm{T}\,(z\mathrm{T}t)=(x\mathrm{T}z)\,\mathrm{T}\,(y\mathrm{T}t).$$

Nous étudions les quasi-groupes E (T) qui sont à la fois idempotents (¹) et croisés. Nous les appelons quasi-groupes croisés idempotents (²).

Nous introduisons, dans E, les lois inverses à gauche ($\diagdown$) et à droite ($\diagup$) de la loi (T).

PROPRIÉTÉ 1. — E a également une structure de quasi-groupe croisé idempotent relativement aux lois ($\diagdown$) et ($\diagup$). De plus, une quelconque des trois lois (T), ($\diagdown$), ($\diagup$) est doublement distributive par rapport à chacune d'elles.

2. CONSTRUCTION DE QUASI-GROUPES CROISÉS IDEMPOTENTS. — Nous introduisons la loi de composition (+) d'un groupe abélien G, ainsi que la loi inverse (—). ε désignera l'application identique de G.

THÉORÈME 1 (³). — *Tout groupe abélien* G (+), *vérifiant la propriété* P : « *Il existe un automorphisme* φ *de* G *tel que l'endomorphisme* $\varepsilon-\varphi$ *soit une permutation de* G », *est un quasi-groupe croisé idempotent* E, *relativement à la loi* (T) *définie par*

$$\forall x\in G,\quad \forall y\in G:\quad x\mathrm{T}y=\varphi(x)+[y-\varphi(y)].$$

Réciproquement, tout quasi-groupe croisé idempotent E (T) *est un groupe abélien* G (+) *vérifiant la propriété* P, *relativement à la loi* (+) *définie par*

$$\forall x\in E,\quad \forall y\in E:\quad x+y=(x\diagdown a)\,\mathrm{T}\,(y\diagup a),$$

a désignant un élément déterminé de E.

COROLLAIRE. — *Si dans un corps commutatif* K (+, .), *il existe deux éléments non nuls* α *et* β *vérifiant* $\alpha+\beta\neq 0$, K *muni de la loi* (T), *définie par*

$$\forall x\in K,\quad \forall y\in K:\quad x\mathrm{T}y=\frac{\alpha x-\beta y}{\alpha+\beta}$$

a une structure de quasi-groupe croisé idempotent.

En particulier, pour tout p premier $\geqq 3$ et tout r entier $\geqq 1$, il existe au moins un quasi-groupe idempotent d'ordre p^r.

Donnons quelques exemples :

Exemple 1 : Tables de Pythagore, à un isomorphisme près, des quasi-groupes croisés idempotents d'ordre inférieur ou égal à 6.

T	*a*
a	*a*

T	*a*	*b*	*c*
a	*a*	*c*	*b*
b	*c*	*b*	*a*
c	*b*	*a*	*c*

T	*a*	*b*	*c*	*d*
a	*a*	*c*	*d*	*b*
b	*d*	*b*	*a*	*c*
c	*b*	*d*	*c*	*a*
d	*c*	*a*	*b*	*d*

T	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
a	*a*	*c*	*d*	*e*	*b*
b	*c*	*b*	*e*	*a*	*d*
c	*d*	*e*	*c*	*b*	*a*
d	*e*	*a*	*b*	*d*	*c*
e	*b*	*d*	*a*	*c*	*e*

T	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
a	*a*	*c*	*b*	*e*	*d*
b	*d*	*b*	*e*	*a*	*c*
c	*e*	*d*	*c*	*b*	*a*
d	*c*	*e*	*a*	*d*	*b*
e	*b*	*a*	*d*	*c*	*e*

Il n'existe pas de quasi-groupe croisé idempotent d'ordre 2 et 6.

Exemple 2. — Si α et β sont deux nombres réels non nuls vérifiant $\alpha + \beta \neq 0$, R^n espace affine, muni de l'opération interne (T) définie par a une structure de quasi-groupe croisé idempotent.

$\forall M \in R^n$, $\forall M' \in R^n$: MTM′ est le barycentre des points M et M′ affectés des coefficients α et β

a une structure de quasi-groupe croisé idempotent.

Exemple 3. — Si, dans R^2, espace euclidien affine, OIK désigne un triangle fixe, l'opération interne (T) définie par :

$\forall A \in R^2$, $\forall B \in R^2$: ATB est le point M tel que le triangle ABM soit directement semblable au triangle OIK

donne à R_2 une structure de quasi-groupe croisé idempotent.

3. Définition 2. — On appelle *complexe normal à gauche* d'un groupoïde E (T), une partie non vide A de E telle que

$$(x\mathrm{TA}) \cap \mathrm{A} \neq \varnothing \Rightarrow (x\mathrm{TA}) \subset \mathrm{A}.$$

Définition 3. — On appelle *sous-quasi-groupe à gauche* d'un quasi-groupe E (T), une partie non vide de E, stable pour les deux lois (T) et ($\diagdown$).

Soit A un complexe d'un quasi-groupe croisé idempotent E (T).

Théorème 2. — *Pour que* A *soit classe d'une équivalence régulière à gauche, il faut et il suffit que* A *soit un complexe normal à gauche.*

Corollaire 1. — *Tout sous-quasi-groupe à gauche est classe d'une équivalence régulière à gauche.*

Par contre, on peut donner des exemples où A est classe d'une équivalence régulière à gauche sans être un sous-quasi-groupe à gauche.

Corollaire 2. — *Pour que* A *soit classe d'une équivalence simplifiable à gauche, il faut et il suffit que* A *vérifie la propriété*

$$(\mathrm{A} / x) \cap \mathrm{A} \neq \varnothing \Rightarrow (\mathrm{A} / x) \subset \mathrm{A}.$$

Théorème 3. — *Pour que A soit classe d'une congruence, il faut et il suffit que A soit un complexe normal à gauche et à droite* [4].

Corollaire 1. — *Tout sous-quasi-groupe est classe d'une congruence.*

Par contre, on peut donner des exemples où A est classe d'une congruence, sans être un sous-quasi-groupe.

Corollaire 2. — *Pour que A soit classe d'une équivalence simplifiable, il faut et il suffit que A vérifie les propriétés*

$$(A / x) \cap A \neq \emptyset \Rightarrow (A / x) \subset A \quad et \quad (A \setminus x) \cap A \neq \emptyset \Rightarrow (A \setminus x) \subset A.$$

On peut donc donner des exemples de congruences non simplifiables, contrairement à ce qui a lieu en théorie des groupes.

4. Étude des sous-quasi-groupes a gauche de E. — A désigne un complexe d'un groupoïde E (T).

Définition 4. — On appelle *transformé simple à gauche* de A tout complexe de E déduit de A par une translation à gauche [5].

Définition 5. — On appelle *transformé à gauche* de A tout complexe de E déduit de A par un nombre fini de translations à gauche successives.

Définition 6. — On appelle *transformé de* A, tout complexe de E déduit de A par un nombre fini de translations successives.

Soit A un sous-quasi-groupe à gauche d'un quasi-groupe croisé idempotent E (T).

Propriété 2. — *Tout transformé de A est un sous-quasi-groupe à gauche. Tout transformé à droite de A est un transformé simple à droite de A.*

Par contre, il existe des exemples, où un transformé à gauche de A n'est pas un transformé simple à gauche de A.

Propriété 3. — *Tout transformé simple à gauche de A est un transformé simple à droite de A.*

Propriété 4 :

$$\forall x \in E, \quad \forall y \in E, \quad \exists w \in E \quad \text{tel que} \quad (ATy) = (ATx)Tw.$$

Par contre, il existe des exemples où

$$\exists x \in E, \quad \exists y \in E, \quad \forall w \in E : \quad (yTA) \neq wT(xTA).$$

Théorème 4 [6]. — *Les sous-quasi-groupes à gauche de E, contenant un élément déterminé à E constituent un treillis modulaire complet.*

On peut donner des exemples où ce treillis n'est pas commutatif.

5. Étude des sous-quasi-groupes de E.

Théorème 5. — *Pour que le complexe A soit classe d'une équivalence normale, il faut et il suffit que A soit un sous-quasi-groupe.*

On sait, par ailleurs, que si A est un sous-quasi-groupe, l'équivalence normale admettant A pour classe est unique [7].

THÉORÈME 6. — *Si* A *est un sous-quasi-groupe de* E, *toute congruence admettant* A *pour classe est identique à l'unique équivalence normale admettant* A *pour classe.*

THÉORÈME 7 ([8]). — *Dans* E, *toute équivalence régulière à gauche et simplifiable à gauche est une congruence normale.*

Définissons, à partir du sous-quasi-groupe A, l'ensemble quotient E/A comme étant l'ensemble quotient E/R, où R désigne l'unique congruence normale admettant A pour classe.

THÉORÈME 8 ([8]). — E/A *a une structure de quasi-groupe croisé idempotent et l'application canonique de* E *sur* E/A *est un homomorphisme.*

THÉORÈME 9 ([8]). — *Toute image homomorphe* h (E) *de* E *a une structure de quasi-groupe croisé idempotent. L'image inverse* $h^{-1}(h(a))$ *d'un élément* $h(a)$ *de* h (E) *est un sous-quasi-groupe et* h (E) *est isomorphe à l'ensemble quotient* $E/h^{-1}[h(a)]$.

THÉORÈME 10 ([8]). — *Si* A *et* B *sont deux sous-quasi-groupes de* E *contenant un élément* $a \in E$, *on a l'isomorphisme* $ATB/B \simeq A/A \cap B$ *et le théorème de Jordan-Hölder s'applique pour les sous-quasi-groupes de* E *contenant un élément déterminé* $a \in E$.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) C'est-à-dire tels que chacun de leurs éléments soit idempotent.

(2) Les quasi-groupes croisés à élément unité ne sont autres que les groupes abéliens.

(3) *Cf.* N. BOURBAKI, *Algèbre*, Livre I, Exercice nº 21, p. 93, où il est indiqué un mode de construction de quasi-groupes croisés possédant un indempotent.

(4) Ce qui ne signifie pas complexe normal. *Cf.* E. LYAPIN, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R. Sc. Mat.*, 14, 1950, p. 367-380.

(5) *Cf.* P. DUBREIL et M.-L. DUBREIL-JACOTIN, *Leçons d'Algèbre moderne*, p. 65.

(6) Notons la propriété analogue pour les sous-quasi-groupes de E.

(7) *Cf.* F. KIOKEMEISTER, *Amer. J. Math.*, 70, 1948, p. 99-106.

(8) Les propriétés analogues demeurent valables pour des sous-quasi-groupes croisés possédant un idempotent.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Diamètre transfini dans un corps valué. Application au prolongement analytique.* Note (*) de Mme **Françoise Bertrandias**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit K un corps valué. On peut définir dans K, comme dans C, corps de la variable complexe, le diamètre transfini d'un ensemble borné A ([2]).

Première définition. — Soit S_n un système de n éléments $x_1, \ldots, x_n$ de A et

$$\Delta_n = \operatorname{Sup}_{S_n} \prod_{h<k} |x_h - x_k|^2$$

La suite $\Delta_n^{1/n(n-1)}$ converge. On pose

$$d(A) = \lim_{n\to\infty} \Delta_n^{\frac{1}{n(n-1)}}.$$

Deuxième définition. — Soit

$$P_n(x) = x^n + \lambda_{n-1}x^{n-1} + \ldots + \lambda_0$$

un polynome unitaire de degré n de $K[x]$ et

$$\tau_n = \inf_{P_n} \operatorname{Sup}_{x\in A} |P_n(x)|.$$

La suite $\tau_n^{1/n}$ converge. On pose

$$\tau(A) = \lim_{n\to\infty} \tau_n^{\frac{1}{n}}.$$

On démontre que ces deux définitions fournissent le même nombre $d = \tau$ qu'on appellera *diamètre transfini de* A et qu'on note : $\tau(A)$.

Propriété 1 : $\tau(A \cup \{x_0\}) = \tau(A)$.

Propriété 2. — Soit $P(x)$ un polynome unitaire de degré k et A un ensemble borné de K. Ω désigne la clôture algébrique de K. On considère l'ensemble $B(A, P)$ défini de la manière suivante :

$$B(A, P) = \{x \in \Omega : \; P(x) = y \text{ pour tout } y \in A\}.$$

On a la relation

$$\tau(B) = \tau(A)^{\frac{1}{k}}.$$

Propriété 3. — La boule unité $|x| \leq 1$ de K a un diamètre transfini $\tau \leq 1$. Si K est algébriquement clos : $\tau = 1$.

Propriété 4. — Quels que soient l'ensemble borné A de K et le nombre réel positif η, il existe une « lemniscate » A_η de K :

$$A_\eta = \{x : \; |P(x)| \leq \alpha\}$$

[où P (x) polynome unitaire, et α nombre réel positif] telle que

$$A \subset A_\eta \quad \text{et} \quad \tau(A) \leqq \tau(A_\eta) \leqq \tau(A)\,(1+\eta).$$

2. *Soit* Ω *un corps valué complet non archimédien algébriquement clos.* On dira qu'une série de puissances

$$f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} u_n x^{-n-1} \qquad (u_n \in \Omega)$$

est prolongeable comme fonction analytique dans un domaine quasi-connexe D de Ω, au sens de M. Krasner [3], si $f(x)$ est limite uniforme dans D d'une suite de fractions rationnelles sans pôle dans D.

On désignera par $D_n(f)$ le déterminant de Kronecker attaché à $f(x)$

$$D_n(f) = \text{dét}(u_{h+k}) \qquad (0 \leqq h,\ k \leqq n).$$

Théorème 1. — *Si la série de Taylor*

$$f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} u_n x^{-n-1} \qquad (u_n \in \Omega)$$

est prolongeable dans un domaine quasi-connexe D *dont le complémentaire* A *est borné, on a l'inégalité*

$$\overline{\lim_{n \to \infty}}\, |D_n(f)|^{\frac{1}{n^2}} \leqq \tau(A).$$

Pour la démonstration du théorème 1, on utilise les lemmes suivants :

Lemme 1. — *Soit* P (x) *un polynome de degré* k *à coefficients dans* Ω *et* α *un nombre réel positif. La lemniscate* B (P, α) *définie par*

$$B(P, \alpha) = \{x \in \Omega : \ |P(x)| \leqq \alpha\}$$

est formée de la réunion de h *boules disjointes* $(1 \leqq h \leqq k)$:

$$B(P, \alpha) = \bigcup_{i=1}^{h} \{x : \ |x - x_i| \leqq r_i\} \qquad (r_i \text{ réel positif}).$$

Lemme 2. — *Soit une série de Laurent*

$$g(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} a_n x^n \qquad (a_n \in \Omega)$$

convergeant dans la couronne $r < |x| < R$ *de* Ω *et définissant une fonction analytique prolongeable, dans la boule* $|x| \leqq r$, *dans le complémentaire d'une lemniscate*

$$B = B_1 \cup B_2 \cup \ldots \cup B_h$$

(B_i est la boule $|x - x_i| \leqq r_i$). *On a l'inégalité*

$$|a_{-1}| \leqq \sup_{i=1,2,\ldots,h} \{\rho_i M_{x_i}(g, \rho_i)\}$$

pour tout système de nombres réels ρ_i vérifiant

$$r_i < \rho_i < \inf_{j \neq i} |x_i - x_j|;$$

$\left[\text{où } M_{x_i}(g, \rho_i) = \operatorname{Sup}_{|x - x_i| = \rho_i} |g(x)|\right]$.

3. Application a une généralisation du théorème de Pólya et Carlson [4]. — Soit Γ un corps tel qu'on puisse définir un ensemble de valuations $|\ |_{\mathfrak{p}}$ sur Γ vérifiant la *formule du produit*

$$\prod_{\mathfrak{p}} |x|_{\mathfrak{p}} = \begin{cases} 0 & \text{si } x = 0 \\ 1 & \text{si } x \neq 0 \end{cases} \qquad \text{pour tout } x \in \Gamma.$$

On désignera par $\Gamma_{\mathfrak{p}}$ la complétion de Γ par la valeur absolue $|\ |_{\mathfrak{p}}$ et par $\Omega(\Gamma_{\mathfrak{p}})$ la complétion de la clôture algébrique de $\Gamma_{\mathfrak{p}}$.

Théorème 2. — *Γ désignant un corps avec formule du produit : soit $f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} u_n x^{-n-1}$ une série de Taylor à coefficients dans Γ tels que $|u_n|_{\mathfrak{p}} \leq 1$, sauf pour un ensemble fini* P *de valuations $\mathfrak{p}_i$. On suppose que, pour $\mathfrak{p}_i \in P$, $f(x)$ est prolongeable comme fonction analytique, dans $\Omega(\Gamma_{\mathfrak{p}_i})$, dans le complémentaire d'un ensemble* $A(\mathfrak{p}_i)$.

Si $\prod_{\mathfrak{p}_i \in P} \tau(A(\mathfrak{p}_i)) < 1$, $f(x)$ est une fraction rationnelle.

La démonstration utilise le théorème 1 et la formule du produit. On retrouve le théorème de Pólya et Carlson dans le cas où $\Gamma = Q$, corps des rationnels, et P réduit à la valuation ordinaire.

Dans le cas $\Gamma = Q(\theta)$, extension finie du corps des rationnels, on précise un théorème de B. Dwork [1].

Dans le cas $\Gamma = Q$, les pôles des fractions rationnelles vérifiant le théorème 2 avec A et $A_{\mathfrak{p}}$ fixés sont en nombre fini, d'après le théorème suivant, généralisant un résultat de Fekete [2].

Théorème 3. — *Il n'existe qu'un nombre fini de nombres algébriques θ appartenant, ainsi que tous leurs conjugués, simultanément aux ensembles* A *de* C *et A_p de $\Omega(Q_p)$ tels que :*

1° A_p *est contenu dans la boule $|x|_p \leq 1$, sauf pour un nombre fini de premiers p ($p \in P$)*;

2° $\tau(A) \prod_{p \in P} \tau(A_p) < 1$.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) B. Dwork, *Amer. J. Math.*, 82, 1960, p. 631-648.

(2) M. Fekete, *Math. Z.*, 17, 1923, p. 228-249.

(3) M. Krasner, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 468 et 745.

(4) G. Pólya, *Math. Ann.*, 99, 1928, p. 687-706.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur un théorème de Mamay.*
Note (*) de M. **Roger Cuppens**, transmise par M. René Garnier.

En réponse à un problème de Linnik (¹), Mamay (²) a démontré le théorème suivant :

Si les fonctions caractéristiques $f_j(t)$ $(j = 1, 2, \ldots)$, dans un voisinage réel de l'origine, vérifient l'équation

$$(1) \qquad \prod_{j=1}^{\infty} [f_j(t)]^{\alpha_j} = f(t),$$

où $f(t)$ est une fonction de la variable complexe t, holomorphe et sans zéros dans $|\operatorname{Im} t| < R$ et $\alpha_j \geq \varepsilon_0 > 0$ $(j = 1, 2, \ldots)$, alors $f_j(t)$ est une fonction analytique et sans zéro dans $|\operatorname{Im} t| < R$ et la relation (1) est vérifiée uniformément dans tout domaine borné de cette bande.

En utilisant la méthode de Mamay, Laha (³) a obtenu un résultat analogue pour les fonctions absolument monotones (fonctions d'une variable réelle à valeurs réelles ayant des dérivées de tous ordres positives ou nulles à l'origine).

Si les fonctions absolument monotones $g_j(x)$ $(j = 1, 2, \ldots)$ [avec $g_j(0) \geq 1$] vérifient l'équation

$$(2) \qquad \prod_{j=1} [g_j(x)]^{\alpha_j} = g(x)$$

pour $0 < x < \delta$, où $\alpha_j \geq \varepsilon_0 > 0$ $(j = 1, 2, \ldots)$ et où $g(x)$ est une fonction indéfiniment dérivable à l'origine telle que la série de Taylor $G(z)$ associée à $g(x)$ converge dans le cercle $|z| < R$ et soit sans zéros dans ce cercle, et si le produit $\prod_{j=1}^{\infty} [g_j(x)]^{\alpha_j}$ converge uniformément pour $0 < x < \delta$, alors les séries de Taylor $G_j(z)$ associées à $g_j(x)$ convergent dans le cercle $|z| < R$ et la relation

$$(3) \qquad \prod_{j=1}^{\infty} G_j(z) |^{\alpha_j} = G(z)$$

est vérifiée pour $|z| < R$.

Dans cette Note, nous donnons des théorèmes analogues dans le cas où les fonctions $f(t)$ du théorème de Mamay et $G(z)$ du théorème de Laha peuvent s'annuler et en déduisons des résultats sur les α-décompositions de fonctions caractéristiques reliées aux lois binomiales.

Théorème 1. — *Si les fonctions absolument monotones $g_j(x)$ $(j = 1, 2, \ldots)$ vérifient l'équation*

$$(2) \qquad \prod_{j=1}^{\infty} [g_j(x)]^{\alpha_j} = g(x)$$

pour $0 < x < \delta$, où $g_j(0) \geq 1$ $(j = 1, 2, \ldots)$, $\alpha_j \geq \varepsilon_0 > 0$ $(j = 1, 2, \ldots)$ et où $g(x)$ est une fonction indéfiniment dérivable telle que sa série de Taylor

associée $G(z)$ *converge dans le cercle* $|z| < R$ *et si le produit infini* $\prod_{j=1}^{\infty}[g_j(x)]^{\alpha_j}$ *converge uniformément pour* $0 < x < \delta$, *alors chacune des séries de Taylor* $G_j(z)$ *associée à* $g_j(x)$ *converge dans* $|z| < R$.

La démonstration est inspirée d'une méthode de Dugué [1].

Soit R_0 la borne inférieure des zéros de $G(z)$ [$R_0 > 0$ à cause de la régularité de $G(z)$ dans $|z| < R$]. Alors, d'après le théorème de Laha, $G_j(z)$ converge dans $|z| < R_0$ et (3) est vérifiée pour $|z| < R_0$. Nous montrons que les $G_j(z)$ convergent pour $0 \leqq z < R$ (z réel) et que $\prod_{j=1}^{\infty}[G_j(z)]^{\alpha_j}$ converge uniformément sur ce même intervalle.

Soit ε positif arbitrairement petit. Alors $G(z)$ a un nombre fini de zéros dans $|z| < R - \varepsilon$ et dans ce cercle il existe un domaine $|\operatorname{Im} z| < \eta (\eta > 0)$, $\operatorname{Re} z > 0$, où $G(z)$ n'a pas de zéros. Supposons qu'il existe $R_1 < R$ tel que les $G_j(z)$ convergent pour $0 \leqq z < R_1$ (z réel) et que $\prod_{j=1}^{\infty}[G_j(z)]^{\alpha_j}$ converge uniformément sur ce même intervalle et tel que ceci ne soit plus vrai pour $0 \leqq z < R_1 + \varepsilon'$ quel que soit $\varepsilon' > 0$. Considérons les fonctions

$$H_j(\zeta) = \frac{G_j(\zeta + \delta)}{G_j(\delta)}, \qquad H(\zeta) = \frac{G(\zeta + \delta)}{G(\delta)} \qquad (\delta < R_1).$$

On a

$$\prod_{j=1}^{\infty}[H_j(\zeta)]^{\alpha_j} = H(\zeta) \qquad \text{pour} \quad 0 < \zeta < R_1 - \delta.$$

On peut donc appliquer le théorème de Laha : les fonctions $H_j(\zeta)$ convergent au moins dans le cercle $|\zeta| < \eta$ et $\prod_{j=1}^{\infty}[H_j(\zeta)]^{\alpha_j}$ converge uniformément dans ce même cercle. En prenant $R_1 - \delta < \eta$, ceci contredit la définition de R_1 et démontre notre théorème. Nous avons démontré de plus que la relation (3) est vérifiée pour $0 < z < R$ (z réel). Le corollaire suivant est immédiat :

Corollaire. — *Si, dans le théorème* 1, $G(z)$ *est une fonction entière d'ordre* ρ, $G_j(z)$ *est une fonction entière d'ordre* $\rho_j \leqq \rho$.

Théorème 2. — *Si les fonctions caractéristiques* $f_j(t)$ $(j = 1, 2, \ldots)$ *vérifient dans un voisinage réel de l'origine l'équation*

$$(1) \qquad \prod_{j=1}^{\infty}[f_j(t)]^{\alpha_j} = f(t),$$

où $f(t)$ *est une fonction de la variable complexe et analytique dans* $|t| < R$ *et* $\alpha_j \geqq \varepsilon_0 > 0$ $(j = 1, 2, \ldots)$, *alors* $f_j(t)$ *est une fonction caractéristique analytique dans* $|\operatorname{Im} t| < R$ $(j = 1, 2, \ldots)$.

On peut en donner une démonstration directe en utilisant les mêmes raisonnements que pour le théorème 1, soit déduire ce théorème du théorème de Mamay et du théorème 1 en remarquant que la fonction $g_j(z)$ obtenue

à partir de $f_j(t) f_j(-t)$ en faisant le changement de variable $it = z$ est absolument monotone. On a, de même, le

COROLLAIRE. — *Si dans le théorème 2, $f(t)$ est une fonction entière d'ordre ρ, $f_j(t)$ est une fonction entière d'ordre $\rho_j \leq \rho$ $(j = 1, 2, \ldots)$.*

Comme application, nous avons le théorème suivant qui généralise le résultat de Teicher (5) :

THÉORÈME 3. — *Si dans le théorème 2, $f(t) = (p + q e^{it})^n$ ($n > 0$ entier, $p > 0$, $q > 0$, $p + q = 1$), alors*

$$f_j(t) = (p + q e^{it})^{n_j} e^{it\mu_j} \qquad (n_j \geq 0 \text{ entier}, \mu_j \text{ réel}).$$

En posant $e^{it} = z$, on obtient la relation

$$(4) \qquad \prod_{j=1}^{\infty} [g_j(z)]^{\alpha_j} = (p + qz)^n,$$

où $g_j(z) = f_j(t)$ est une fonction génératrice (donc absolument monotone). De plus, le produit $\prod_{j=1}^{\infty} [g_j(z)^{\alpha_j}$ est uniformément convergent pour $0 < z < \delta$ (z réel), d'après le théorème de Mamay. Donc, d'après le corollaire du théorème 1 $g_j(z)$ est une fonction entière d'ordre 0 et il est facile de voir que la relation (4) est vraie dans le demi-plan $\operatorname{Re} z > -(p/q)$. En faisant $|z| \to \infty$, on voit que les g_j sont des polynomes de degré n_j, avec $\sum \alpha_j n_j = n$. Puisque $\alpha_j \geq \varepsilon_0$, il n'y a qu'un nombre fini N de n_j différents de zéro. A ces N fonctions, nous appliquons le résultat de Teicher, ce qui démontre notre théorème.

On peut démontrer d'une manière analogue les deux théorèmes suivants dont le premier généralise le résultat de Ramachandran (6) :

THÉORÈME 4. — *Si dans le théorème 2,*

$$f(t) = (p + q e^{it})^n \exp(\lambda(e^{it} - 1)) \qquad (n > 0 \text{ entier}, p > 0, q > 0, p + q = 1, \lambda > 0),$$

alors

$$f_j(t) = (p + q e^{it})^{n_j} \exp(\lambda_j(e^{it} - 1) + it\mu_j) \qquad (n_j \geq 0 \text{ entier}, \lambda_j \geq 0, \mu_j \text{ réel}).$$

THÉORÈME 5. — *Si dans le théorème 2,*

$$f(t) = (p + q e^{2it})^n \exp(\lambda(e^{it} - 1)) \qquad n > 0 \text{ entier}, p > 0, q > 0, p + q = 1, \lambda > 0),$$

alors

$$f_j(t) = (p + q e^{2it})^{n_j} \exp(\lambda_j(e^{it} - 1) + it\mu_j) \qquad (n_j \geq 0 \text{ entier}, \lambda_j \geq 0, \mu_j \text{ reel}).$$

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) YU. V. LINNIK, *Uspehi Matem. Nauk.*, 10, 1955, p. 137-138.
(2) L. V. MAMAY, *Vestnik Leningrad Univ.*, 1960, n° 1, 1960, p. 85-99.
(3) R. G. LAHA, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 67, 1961, p. 148-150.
(4) D. DUGUÉ, *Publ. Inst. Stat. Univ. Paris*, 6, 1957, p. 213-225.
(5) H. TEICHER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 694.
(6) B. RAMACHANDRAN, *Publ. Inst. Stat. Univ. Paris*, 10, 1961, p. 267-273.

(*Institut de Mathématiques,*
31, *rue de l'Université, Montpellier, Hérault.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la théorie des variétés des espaces kleinéens à groupe linéaire complètement réductible.* Note (*) de M. **Dan I. Papuc**, présentée par M. René Garnier.

On continue les recherches de (1). Par une voie directe on établit un théorème local d'existence et d'unicité pour une variété arbitraire V_m d'un I_n^p quelconque. On obtient ainsi un système complet d'invariants de V_m.

On suppose que, par rapport à un repère préférentiel (1), une carte locale de V_m sera représentée par les fonctions

$$x_\sigma^{r_\sigma} = x_\sigma^{r_\sigma}(u^1, \ldots, u^m) \qquad (\sigma = 1, \ldots, p;\ r_\sigma = 1, \ldots, m_\sigma),$$

régulières d'ordre nécessaire pour les calculs. On considère la matrice $M_\sigma^h = \| \partial_{\{\tau_1 \ldots \tau_h\}} x_\sigma^{r_\sigma} \|$. Elle a m_σ colonnes $(r_\sigma = 1, \ldots, m_\sigma)$ et C_{m+h-1}^h lignes, le h-uple $\{\tau_1 \ldots \tau_h\}$ qui est l'indice des lignes de M_σ^h prend des valeurs sur l'ensemble des combinaisons avec répétition des nombres 1, ..., m prises par h; ces h-uples $\{\tau_1 \ldots \tau_h\}$, où

$$\tau_1 \leqq \tau_2 \leqq \ldots \leqq \tau_h$$

sont ordonnées d'après la règle suivante : $\{\tau_1 \ldots \tau_h\} < \{\tau'_1 \ldots \tau'_h\}$ s'il y a un $j \leqq h$, ainsi que

$$\tau_1 = \tau'_1, \quad \tau_2 = \tau'_2, \quad \ldots, \quad \tau_{j-1} = \tau'_{j-1},\ \tau_j < \tau'_j.$$

A. On suppose que, pour chaque point x de V_m et pour chaque carte locale χ, dont la zone géométrique contient x, quel que soit $\sigma = 1, \ldots, p$, il y a un nombre naturel k_σ tel que

$$\operatorname{rang}\begin{Vmatrix} M_\sigma^0 \\ M_\sigma^1 \\ \vdots \\ M_\sigma^{k_\sigma - 1} \end{Vmatrix} = \sum_{a=0}^{k_\sigma - 1} C_{m+a-1}^a, \qquad \operatorname{rang}\begin{Vmatrix} M_\sigma^0 \\ M_\sigma^1 \\ \vdots \\ M_\sigma^{k_\sigma} \end{Vmatrix} = m_\sigma.$$

Cette hypothèse a un caractère géométrique et elle implique la régularité des variétés engendrées par x_σ, dans les espaces absolus (1).

Pour une carte locale χ, on notera avec $\Delta_\sigma^\chi(x)$ le déterminant $\neq 0$ en x, d'ordre m_σ, qui contient toutes les lignes des matrices $M_\sigma^0, M_\sigma^1, \ldots, M_\sigma^{k_\sigma - 1}$ et les lignes d'indice le plus petit possible de $M_\sigma^{k_\sigma}$. Les k_σ-uples $\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma}\}$ qui indiquent les lignes qui entrent en $\Delta_\sigma^\chi(x)$ seront notés par $\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma}\}^*$.

Pour écrire en abrégé, nous noterons avec $\sum\limits_{\{\alpha_h\}}$ la sommation d'après l'indice $\{\alpha_1 \ldots \alpha_h\}$ en lui donnant toutes les valeurs possibles de h-uple $\{\tau_1 \ldots \tau_h\}$ et avec $\sum\limits_{h=0}^{k_\sigma} \sum\limits_{\{\alpha_h\}}$ la sommation d'après l'indice $\{\alpha_1 \ldots \alpha_h\}$ en lui donnant toutes les valeurs possibles des indices 0, τ_1, $\{\tau_1 \tau_2\}$, ...,

$\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma - 1}\}$, $\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma}\}^*$. Le symbole $\{\nu_1 \ldots \nu_j\}$ prendra tour à tour toutes les valeurs possibles des indices o, τ_1, $\{\tau_1 \tau_2\}$, ..., $\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma - 1}\}$, $\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma}\}^*$.

On choisit une carte locale χ_0. Soit U un ouvert contenu dans la zone géométrique de χ_0 ainsi que sur U $\Delta_\sigma^{\chi_0}(x) \neq 0$, $\sigma = 1, \ldots, p$. On considère sur U, m champs de vecteurs contrevariants, tangents à V_m, définis par les relations $e_a^i \underset{\chi_0}{=} \delta_a^i$ $(a, i = 1, \ldots, m)$ et la connexion affine Γ_{ij}^h définie par les relations $\Gamma_{ij}^h \underset{\chi_0}{=} 0$.

Soit $I_{m_p - 1}$ l'espace absolu (¹) de dimension minimale (ou, l'un quelconque de ces espaces, s'il y en a plusieurs). A l'aide de $\Delta_p^{\chi_0}(x)$ on définit le déterminant $\Delta_p(x)$ en remplaçant les lignes $\partial_{j_1 \ldots j_h} x_p^{r_p}$ de ce déterminant par $\partial_{i_1 \ldots i_p} x_p^{r_p} e_{j_1}^{i_1} \ldots e_{j_p}^{i_p}$.

Les éléments introduits jusqu'à présent nous permettent de définir les points $z_{(\sigma)\{\nu_1 \ldots \nu_j\}}$. Par définition,

$$z_{(\sigma)\{\nu_1 \ldots \nu_j\}} = y_{(\sigma) i_1 \ldots i_j} e_{\{\nu_1}^{i_1} e_{\nu_2}^{i_2} \ldots e_{\nu_j\}}^{i_j},$$

où

$$z = x, \qquad y_{i_1} = \partial_{i_1} x - l_{i_1} x, \qquad y_{i_1 i_2} = y_{i_1 / i_2} - l_{i_2} y_{j_1},$$
$$y_{i_1 \ldots i_h} = y_{i_1 \ldots i_{h-1} / i_h} - l_{i_h} y_{i_1 \ldots i_h}, \qquad \text{et} \qquad l_i = (m_p)^{-1} \partial_i \log \Delta_p(x).$$

Les points $z_{(\sigma)\{\nu_1 \ldots \nu_j\}}$, $\sigma = 1, \ldots, p$, déterminent un repère préférentiel, invariablement attaché au point générique x de V_m.

En normant absolument les coordonnées de V_m par la condition $l_i = 0$, *les équations différentielles fondamentales de* V_m sont

$$dz_{(\sigma)} = \sum_{\tau=1}^{m} \omega^\tau \sum_{\{\alpha_1\}} C_\tau^{\alpha_1} z_{(\sigma)\alpha_1},$$

$$dz_{(\sigma)\tau_1} = \sum_{\tau=1}^{m} \omega^\tau \sum_{\{\alpha_2\}} C_{\tau_1 \tau}^{\{\alpha_1 \alpha_2\}} z_{(\sigma)\{\alpha_1 \alpha_2\}},$$

. . . .

$$dz_{(\sigma)\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma - 2}\}} = \sum_{\tau=1}^{m} \omega^\tau \sum_{\{\alpha_{k_\sigma - 1}\}} C_{\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma - 2}\}\tau}^{\{\alpha_1 \ldots \alpha_{k_\sigma - 1}\}} z_{(\sigma)\{\alpha_1 \ldots \alpha_{k_\sigma - 1}\}},$$

$$dz_{(\sigma)\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma - 1}\}} = \sum_{\tau=1}^{m} \omega^\tau \sum_{h=0}^{k_\sigma} \sum_{\{\alpha_h\}} B_{\sigma\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma - 1}\}}^{\{\alpha_1 \ldots \alpha_h\}} z_{(\sigma)\{\alpha_1 \ldots \alpha_h\}},$$

$$dz_{(\sigma)\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma}\}^*} = \sum_{\tau=1}^{m} \omega^\tau \sum_{h=0}^{k_\sigma} \sum_{\{\alpha_h\}} B_{\sigma\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma}\}^*\tau}^{\{\alpha_1 \ldots \alpha_h\}} z_{(\sigma)\{\alpha_1 \ldots \alpha_h\}}.$$

Ici ω^τ sont des formes de Pfaff, $C_{a_1 \ldots a_h}^{\{\tau_1 \ldots \tau_h\}}$ sont 1 si $a_1 \ldots a_h$ et $\{\tau_1 \ldots \tau_h\}$ contiennent les mêmes nombres ou zéro en cas contraire et $B_{\sigma\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma - 1}\}\tau}^{\{\nu_1 \ldots \nu_j\}}$, $B_{\sigma\{\tau_1 \ldots \tau_{k_\sigma}\}^*\tau}^{\{\nu_1 \ldots \nu_j\}}$ sont des invariants d'ordre $k_\sigma + 1$ au plus. Toutes ces quantités

satisfont aux relations

$$(1)\quad \begin{cases} B_{\sigma\{\tau_1\dots\tau_{k_\sigma}\}^*} = B^{\tau_1}_{\sigma\{\tau_1\dots\tau_{k_\sigma}\}^*} = \dots = B^{\{\tau_1\dots\tau_{k_\sigma-1}\}}_{\sigma\{\tau_1\dots\tau_{k_\sigma}\}^*} = 0, \\ B^{\{\tau'_1\dots\tau'_{k_\sigma}\}^*}_{\sigma\{\tau_1\dots\tau_{k_\sigma}\}^*} = C^{\{\tau'_1\dots\tau'_{k_\sigma}\}^*}_{\{\tau_1\dots\tau_{k_\sigma}\}^*}; \end{cases}$$

$$(2)\quad D\omega^\tau = 0 \qquad (\tau = 1, \dots, m);$$

$$(3)\quad \begin{cases} B^{\{\nu_1\dots\nu_j\}}_{\sigma\{\mu_1\dots\mu_{k-1}\tau\mu_{k+1}\dots\mu_h\}\tau'} = B^{\{\nu_1\dots\nu_j\}}_{\sigma\{\mu_1\dots\mu_{i-1}\tau'\mu_{i+1}\dots\mu_h\}\tau} \\ (\mu_{k-1} \leqq \tau \leqq \mu_{k+1},\ \mu_{i-1} \leqq \tau' \leqq \mu_{i+1};\ \{\mu_1\dots\mu_h\} = \{\tau_1\dots\tau_{k_\sigma-1}\}, \{\tau_1\dots\tau_{k_\sigma}\}^*; \\ \tau, \tau' = 1, \dots, m;\ \sigma = 1, \dots, p); \end{cases}$$

$$(4)\quad \begin{cases} \sum_{\tau=1} \left| \omega^\tau, dB^{\{\nu_1\dots\nu_j\}}_{\sigma\{\mu_1\dots\mu_h\}\tau} \right| \\ \quad - \sum_{\tau,\tau'=1}^{m} |\omega^\tau, \omega^{\tau'}| \Bigg(\sum_{\{\alpha_{j-1}\}} B^{\{\alpha_1\dots\alpha_{j-1}\}}_{\sigma\{\mu_1\dots\mu_h\}\tau} C^{\{\nu_1\dots\nu_j\}}_{\{\alpha_1\dots\alpha_{j-1}\}\tau'} \\ \qquad - \sum_{\{\alpha_{k_\sigma-1}\}} B^{\{\alpha_1\dots\alpha_{k_\sigma-1}\}}_{\sigma\{\mu_1\dots\mu_h\}\tau} B^{\{\nu_1\dots\nu_j\}}_{\sigma\{\alpha_1\dots\alpha_{k_\sigma-1}\}\tau'} \\ \qquad + \sum_{\{\alpha_{k_\sigma}\}^*} B^{\{\alpha_1\dots\alpha_{k_\sigma}\}^*}_{\sigma\{\mu_1\dots\mu_h\}\tau} B^{\{\nu_1\dots\nu_j\}}_{\sigma\{\alpha_1\dots\alpha_{k_\sigma}\}^*\tau'} \Bigg) = 0 \\ (\{\mu_1\dots\mu_2\} = \{\tau_1\dots\tau_{k_\sigma-1}\}, \{\tau_1\dots\tau_{k_\sigma}\}^*;\ \sigma = 1, \dots, p); \end{cases}$$

$$(5)\quad \sum_{\{\alpha_{k_\sigma-1}\}} B^{\{\alpha_1\dots\alpha_{k_\sigma-1}\}}_{p\{\alpha_1\dots\alpha_{k_\sigma-1}\}\tau} + \sum_{\{\alpha_{k_\sigma}\}^*} B^{\{\alpha_1\dots\alpha_{k_\sigma}\}^*}_{p\{\alpha_1\dots\alpha_{k_\sigma}\}^*\tau} = 0 \qquad (\tau = 1, \dots, m).$$

[*Observation.* — En (4), pour $\{\nu_1\dots\nu_j\} = 0$ et $\{\nu_1\dots\nu_j\} = \{\tau_1\dots\tau_{k_\sigma}\}^*$ les termes qui contiennent le facteur $C^{\{\nu_1\dots\nu_j\}}_{\{\alpha_1\dots\alpha_{j-1}\}\tau'}$ disparaissent].

Le théorème fondamental qu'on obtient est : *Une variété arbitraire à m dimensions* V_m *de* I''_n, *différentiable d'un ordre convenable r, satisfaisant à la condition* A, *absolument normée par* $l_i = 0$, *est déterminée jusqu'à une transformation du groupe fondamental près par les invariants :*

$$B^{\{\nu_1\dots\nu_j\}}_{\sigma\{\tau_1\dots\tau_{k_\sigma-1}\}\tau}, \qquad B^{\{\nu_1\dots\nu_j\}}_{\sigma\{\tau_1\dots\tau_{k_\sigma}\}^*\tau} \qquad (\sigma = 1, \dots, p;\ \tau = 1, \dots, m),$$

qui sont des fonctions régulières de premier ordre de $u^1, \dots, u^m$, *satisfaisant aux relations* (1)-(5). *Dans les relations* (4) *on peut prendre* $\omega^\tau = du^\tau$ $(\tau = 1, \dots, m)$ *et alors la variété* V_m *sera représentée à l'aide de la carte locale.*

Ce théorème résout complètement le problème d'existence et d'unicité d'une V_m en I''_n dans le cas le plus général possible. On obtient comme cas particuliers des théorèmes pour les variétés des espaces centro-affines, biaxiales, etc.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) DAN I. PAPUC, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 62.

(*Séminaire Mathématique, Université « Al. I. Cuza », Iași, Roumanie.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Plongement de certains espaces homogènes réductifs dans une variété à courbure nulle.* Note (*) de M. **Daniel Lehmann**, présentée par M. André Lichnerowicz.

La sphère $S^{n-1} = SO(n, \mathbf{R})/SO(n-1, \mathbf{R})$ admet un plongement isométrique dans l'espace euclidien à n dimensions. Il en est de même, localement, pour l'espace hyperbolique $SO^1(n, \mathbf{R})/SO(n-1, \mathbf{R})$. Nous allons généraliser cette propriété.

1. Si W est une variété, on notera (1) :

— $T_w(W)$ l'espace tangent à W en w ($w \in W$);

— D (W) l'anneau des fonctions différentiables sur W;

— T (W) le D (W)-module des champs de vecteurs sur W.

2. Soit $G \xrightarrow{p} G/H$ un espace homogène réductif de dimension m, où G désigne un sous-groupe de Lie de $GL(n, \mathbf{R})$. On suppose $m < n$. Notons e l'élément neutre de G et $x_0 = p(e)$. Soit t_0 une base de $T_{x_0}(G/H)$ telle qu'on ait, i désignant l'isomorphisme canonique de H sur le groupe linéaire d'isotropie $\tilde{H}_{x_0}$:

$$\forall h \in H \qquad h = \left(\begin{array}{c|c} t_0^{-1}.i(h).t_0 & 0 \\ \hline 0 & \begin{matrix} 1 & & \\ & \ddots & \\ & & 1 \end{matrix} \end{array}\right) \begin{array}{l} \}\ m \text{ lignes} \\ \}\ n-m \text{ lignes} \end{array}$$

Théorème I. — *Pour tout supplémentaire* $\mathfrak{M}$ *de* H *dans* G *tel que* $[H, \mathfrak{M}] \subset \mathfrak{M}$, *pour tout ouvert* U *de* G/H, *et pour tout plongement régulier f de* U *dans une variété* V *de dimension n telle que* V *soit un voisinage tubulaire de* U, *il existe sur* V *une* G-*structure et une* G-*connexion linéaire à* courbure nulle, *ainsi qu'un champ de projecteurs* $x \xrightarrow{\Pi_U} \Pi_x$ *qui, à tout point* x *de* U, *associe un projecteur* Π_x *de* $T_x(V)$ *sur* $T_x(U)$ (U *étant identifié par f à une partie de* V) *tels qu'on ait :*

$$D'_X Y = \Pi_U(D_X Y) \qquad [\forall X, Y \in T(U)].$$

[D désigne la dérivation covariante de la G-connexion sur V, D′ celle de la connexion linéaire canonique de G/H associée à $(\mathfrak{M}, t_0)$.]

Identifions V au produit de U par un ouvert N de $\mathbf{R}^{n-m}$, et U à la sous-variété $U \times \{n_0\}$ de V.

Faisons opérer G sur V en posant

$$g(u, n) = (gu, n), \quad \forall u \in U, \quad \forall n \in N.$$

Soit $J_{nn'}$ l'isomorphisme de

$$T_{u,n}(V) = T_u(U) \oplus T_n(N) \qquad \text{sur} \quad T_{u,n'}(V) = T_u(U) \oplus T_{n'}(N)$$

dont la restriction à $T_u(U)$ est l'identité et dont la restriction à $T_n(N)$ est le transport parallèle de $T_n(N)$ sur $T_{n'}(N)$ (N, ouvert de $\mathbf{R}^{n-m}$, est muni d'une structure affine plate). Supposons, pour simplifier, $x_0 \in U$.

Soit t_1 un repère de $T_{x_0}(V)$ obtenu en complétant t_0 par une base de $T_{n_0}(N)$. L'ensemble des repères de V de la forme $(J_{n_0 n} \circ g)(t_1)$ obtenus pour $g \in p^{-1}(U)$ et pour $n \in N$ permet de définir une H-structure sur V, donc une G-structure par agrandissement du groupe structural.

Munissant $P = p^{-1}(U)$ de la forme de connexion

$$\omega(dg) = (g^{-1}\, dg)_H$$

et de la forme de plongement

$$\mathrm{Pl}_{\mathfrak{M}}(dg) = (g^{-1}\, dg)_{\mathfrak{M}},$$

on en déduit une G-connexion sur V.

On vérifie que cette connexion est à courbure nulle en utilisant la proposition 3 de ([3]). Prenant pour H_U la projection de T(V) sur T(U) parallèlement à T(N), on vérifie que $D'_X Y = H_U(D_X Y)$ en utilisant la proposition 6 de ([3]).

Dans le cas des espaces localement symétriques :

THÉORÈME II. — *Pour tout supplémentaire* $\mathfrak{M}$ *de H dans G tel que*

$$[H, \mathfrak{M}] \subset \mathfrak{M}, \qquad [\mathfrak{M}, \mathfrak{M}] \subset H$$

et tel que la base $\{M_1, \ldots, M_m\}$ *de* $\mathfrak{M}$ *obtenue par relèvement de la base* t_0 *de* $T_{x_0}(G/H)$ *vérifie*

$$M_i(e_j) = M_j(e_i), \quad \forall i, j \in \{1, \ldots, m\},$$

[$\{e_1, \ldots, e_n\}$ désigne la base canonique de $\mathbf{R}^n$, et $\mathfrak{M}$ ($\subset G$) est considéré comme sous-espace vectoriel de $E_{nd}(\mathbf{R}^n)$], *pour tout ouvert* U *de* G/H *et pour tout plongement régulier f de* U *dans une variété* V *n-dimensionnelle telle que* V *soit un voisinage tubulaire de* U, *la* G-*connexion, dont le théorème* I *affirme l'existence, peut être choisie non seulement à « courbure nulle », mais encore à « torsion nulle ».*

COROLLAIRE. — *Soit* G/H *un espace homogène riemannien localement symétrique, avec* H *compact. S'il existe un supplémentaire* $\mathfrak{M}$ *de H dans G tel qu'on ait,* $\{M_i\}$ *étant défini comme précédemment à partir de la base* t_0 *supposée exister*

$$[H, \mathfrak{M}] \subset \mathfrak{M}, \qquad [\mathfrak{M}, \mathfrak{M}] \subset H \qquad \text{et} \qquad M_i(e_j) = M_j(e_i), \quad \forall i, j \in \{1, \ldots, m\},$$

alors, pour tout ouvert simplement connexe U *de* G/H, *et pour tout plongement* f, *régulier de classe* C^∞, *de* U *dans une variété* V *de dimension* n *telle que* V *soit un voisinage tubulaire de* U, *il existe sur* V *une métrique localement euclidienne telle que* f *soit un plongement* C^∞*-isométrique de* U *dans* V.

Si G est compact, il est inutile de supposer U simplement connexe.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) Les notations non précisées sont celles de (2).

(2) A. Lichnerowicz, *Géométrie des groupes de transformations*, Dunod, Paris.

(3) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1566.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Convergence d'un procédé de directions alternées appliqué aux équations de l'élasticité plane.* Note (*) de M. **Jack Guittet**, présentée par M. Henri Villat.

Introduction. — L'application directe d'une méthode de directions alternées à l'équation de l'élasticité plane $L\vec{u} = 0$ à laquelle satisfait le vecteur déplacement $\vec{u} = (u, v)$, n'est pas possible en raison de la présence de termes en $\partial^2/\partial x \partial y$ dans l'opérateur L. L'application d'un processus itératif en deux temps permet de surmonter cette difficulté.

Définition du problème continu. — Soit Ω une plaque élastique plane limitée par un contour Γ, dont les points sont repérés dans un système d'axes rectangulaires (Ox, Oy). Une déformation du contour Γ étant donnée, le déplacement de chaque point M de Ω sera $\vec{u}(M) = (u, v)$ satisfaisant au système

$$L\vec{u}(M) = 0 \qquad \text{pour tout } M \in \Omega,$$
$$\vec{u}(M) = \vec{u}_0(M) \qquad \text{pour tout } M \in \Gamma,$$

l'opérateur L s'écrivant

$$L = \begin{bmatrix} -(1-\alpha)\dfrac{\partial^2}{\partial x^2} - \alpha\dfrac{\partial^2}{\partial y^2} & -\dfrac{\partial^2}{\partial x \partial y} \\ -\dfrac{\partial^2}{\partial x \partial y} & -\alpha\dfrac{\partial^2}{\partial x^2} - (1-\alpha)\dfrac{\partial^2}{\partial y^2} \end{bmatrix},$$

α étant un nombre positif, dépendant des coefficients de Lamé.

Définition du problème approché. — Soit R l'ensemble des points de coordonnées (ih, jh), i et j étant entiers, positifs, négatifs ou nuls, h choisi quelconque assez petit.

Soient ∇_x, ∇_y, ∇, H, V et Σ les opérateurs définis comme suit, l'astérisque désignant la transposition et u_{ij} la valeur de u au point de coordonnées ih et jh :

$$(\nabla_x u)_{i,j} = u_{i+1,j} - u_{i,j}; \qquad (\nabla_y u)_{i,j} = u_{i,j+1} - u_{i,j};$$

$$\nabla = \begin{bmatrix} \nabla_x & 0 \\ 0 & \nabla_y \end{bmatrix};$$

$$H = \begin{bmatrix} (1-\alpha)\nabla_x^*\nabla_x & 0 \\ 0 & \alpha\nabla_x^*\nabla_x \end{bmatrix}; \qquad V = \begin{bmatrix} \alpha\nabla_y^*\nabla_y & 0 \\ 0 & (1-\alpha)\nabla_y^*\nabla_y \end{bmatrix}; \qquad \Sigma = \begin{bmatrix} 0 & \nabla_x^*\nabla_y \\ \nabla_y^*\nabla_x & 0 \end{bmatrix}.$$

Tous sont symétriques et réguliers.

H et V sont de plus définies positives et semblables à des matrices tridiagonales. Le spectre de Σ est symétrique.

L'opérateur $H + V + \Sigma$ constitue une approximation de l'opérateur L.

Si $\mathring{R}$ et $\bar{R}$ sont les sous-ensembles de R respectivement intérieurs et extérieurs à Ω, on remplace le problème de la détermination de $\vec{u}$ sur Ω

par celui de la détermination de $\vec{u}$ sur R, les valeurs de $\vec{u}$ sur $\overline{\mathrm{R}}$ étant supposées données. En désignant encore l'ensemble des valeurs de $\vec{u}$ sur R par la même notation $\vec{u}$, on est ramené à la résolution du système :

$$(\mathrm{H} + \mathrm{V} + \Sigma)\,\vec{u} = \vec{k}, \tag{1}$$

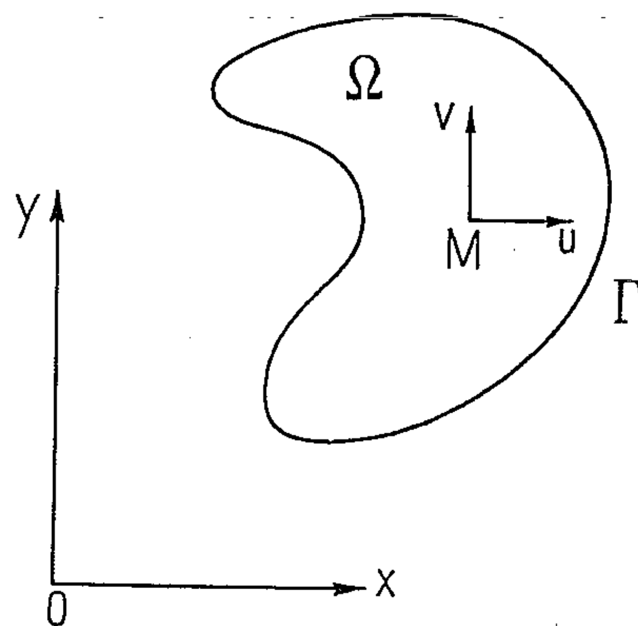
le vecteur $\vec{k}$ provenant des valeurs prises sur $\overline{\mathrm{R}}$.

Théorèmes de convergence. — Établissons maintenant le

Théorème I. — *La suite $\vec{u}_n$, définie par la relation*

$$(\mathrm{H} + \mathrm{V})\,\vec{u}_{n+1} = -\Sigma\vec{u}_n + \vec{k},$$

u_0 étant choisi quelconque, est convergente.



En effet, le vecteur erreur $\vec{\varepsilon}_n = \vec{u}_n - \vec{u} = (\varepsilon_n, \eta_n)$ vérifie la relation

$$(\mathrm{H} + \mathrm{V})\,\vec{\varepsilon}_{n+1} = -\Sigma\vec{\varepsilon}_n, \tag{2}$$

laquelle, multipliée par $\vec{\varepsilon}^{\,*}_{n+1}$, compte tenu des relations du type

$$\varepsilon^* \nabla_x^* \nabla_x \varepsilon = |\nabla_x \varepsilon|^2 \geq 0,$$

$$\pm\, \varepsilon^* \nabla_x^* \nabla_y \eta \leq \frac{1}{2}|\nabla_x \varepsilon|^2 + \frac{1}{2}|\nabla_y \eta|^2$$

et

$$|\nabla_x \varepsilon|^2 + |\nabla_y \eta|^2 = |\nabla \vec{\varepsilon}|^2$$

donne

$$|\nabla \vec{\varepsilon}_{n+1}|^2 \leq \frac{1}{1+2\alpha}|\nabla \vec{\varepsilon}_n|^2 \leq \left[\frac{1}{1+2\alpha}\right]^{n+1} |\nabla \vec{\varepsilon}_0|^2.$$

Par conséquent, ∇ étant régulier, $\varepsilon_n \to 0$ avec $1/n$.

La matrice

$$\mathrm{S} = -(\mathrm{H} + \mathrm{V})^{-1}\Sigma \tag{3}$$

est donc convergente

Nous allons maintenant introduire dans le schéma itératif précédent une sous-itération utilisant la méthode des directions alternées.

THÉORÈME II. — *La suite* $\vec{u}_n^{M+1}$, *définie par le système*

$$(4)\quad \left\{ \begin{array}{l} (H + \rho_m I)\, \vec{u}_{n+1}^{m+\frac{1}{2}} = -(V - \rho_m I)\, \vec{u}_{n+1}^{m} + \vec{k} - \Sigma \vec{u}_{n+1}^{0} \\ (V + \tilde{\rho}_m I)\, \vec{u}_{n+1}^{m+1} = -(H - \tilde{\rho}_m I)\, \vec{u}_{n+1}^{m+\frac{1}{2}} + \vec{k} - \Sigma \vec{u}_{n+1}^{0} \\ \vec{u}_{n+1}^{0} = \vec{u}_n^{M+1}; \end{array} \right. \quad (m = 0, 1, \ldots, M),$$

$\vec{u}_0 = \vec{u}_0^{M+1}$ *étant choisi quelconque, est une suite convergente, pourvu que* M *soit choisi assez grand,* I *désignant la matrice unité.*

En effet, la combinaison des relations (1), (2) et (4) donne

$$\vec{\varepsilon}_{n+1} = [S + \mathcal{T}_M (I - S)]\, \vec{\varepsilon}_n$$

où

$$\mathcal{T}_M = \prod_{m=0}^{m=M} T_m$$

et

$$T_m = (V + \tilde{\rho}_m I)^{-1} (H - \tilde{\rho}_m I)\, (H + \rho_m I)^{-1} (V - \rho_m I),$$

T_m est la matrice de Peaceman-Rachford du système (4) : sa norme est inférieure à l'unité. En choisissant M assez grand, la norme de $\mathcal{T}_M$, et par conséquent de $\mathcal{T}_M (I - S)$ pourra être rendue assez petite pour que la matrice $S + \mathcal{T}_M (I - S)$ soit convergente, puisque S [*cf.* formule (3)] est convergente.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Stabilisation d'une méthode d'intégration numérique des équations différentielles du premier ordre.* Note (*) de M. **François Fraboul**, présentée par M. Henri Villat.

Généralisation de résultats obtenus dans la Note (1), exemple numérique.

1. Soit $x(t)$ la solution du problème de condition initiale

$$x' = \frac{dx}{dt} = f(t, x), \qquad x(t_0) = x_0. \tag{1.1}$$

Des valeurs approchées de $x(t)$ seront obtenues par la formule « corrector » de (1)

$$\sum_{=0}^{2} \alpha_j x_{n+j} - h \sum_{=0}^{2} \beta_j f_{n+j} - s_n(h) \left[\sum_{j=0}^{2} \alpha_j^* x_{n+j} - h \sum_{j=0}^{2} \beta_j^* f_{n+j} \right] = 0, \tag{1.2}$$

avec

$$\alpha_0 = -1, \quad \alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = 1, \quad \beta_0 = \frac{1}{3}, \quad \beta_1 = \frac{4}{3}, \quad \beta_2 = \frac{1}{3},$$

$$\alpha_0^* = -1, \quad \alpha_1^* = 1, \quad \alpha_2^* = 0, \quad \beta_0^* = \frac{5}{12}, \quad \beta_1^* = \frac{8}{12}, \quad \beta_2^* = -\frac{1}{12},$$

$s_n(h)$, fonction « stabilisatrice » à choisir. Pour étudier la stabilité numérique de (1.2), supposons, non plus $\partial f / \partial x = \text{Cte}$, mais

$$-L \leqq \frac{\partial f}{\partial x} \leqq -l \qquad (L > 0;\ l > 0).$$

Ceci nous conduit, avec Quade (2), à une définition plus large de la stabilité :

x_{n+j} représentant au point $t_{n+j} = t_0 + (n + j) h$ la solution de (1.2) correspondant à la condition initiale (t_0, x_0), et $\overline{x}_{n+j}$ celle correspondant à $(t, \overline{x}_0)$, (1.2) est dite numériquement stable si, pour $\overline{x}_0$ suffisamment voisin de x_0, h fixé suffisamment petit, $\overline{x}_{n+j} - x_{n+j} \to 0$ quand $n \to \infty$.

Cette définition conduit pour $L \neq l$, à une étude que nous avons vérifiée sur un exemple numérique.

2. Nous utiliserons le théorème suivant démontré en utilisant le critère (3) : Supposons $2L \leqq 5l$, et envisageons l'équation aux différences

$$A_n \varepsilon_{n+2} = B_n \varepsilon_{n+1} + C_n \varepsilon_n \tag{2.1}$$

telle que

$$\begin{cases} 1 + hl + A_2 h^2 \leqq A_n \leqq 1 + hL + A_1 h^2 \\ -\frac{4}{3} hL + mlh + B_2 h^2 \leqq B_n \leqq -4hl + mLh + B_1 h^2, \\ 1 - \frac{hL}{3} - mhL + C_2 h^2 \leqq C_n \leqq 1 - \frac{hl}{3} - mhl + C_1 h^2. \end{cases} \tag{2.2}$$

Les solutions de (2.1) tendent vers zéro quand $n \to \infty$, pour h suffisamment petit, si

$$(2.3)\qquad \frac{2L - l}{3l} < m < \frac{2l}{L - l}.$$

3. Par analogie avec l'étude de la Note [1], posons

$$\lambda_{n+1} = \frac{\partial f}{\partial x}(t_{n+1}, x_{n+1}) \qquad \text{et} \qquad q_{n+1} = h\lambda_{n+1};$$

prenons comme fonction « stabilisatrice » $s = -mq_{n+1}$, (1.2) s'écrit

$$(3.1)\qquad \sum_{=0}^{2}(\alpha_j + mq_{n+1}\alpha_j^*)x_{n+j} - h\sum_{j=0}^{2}(\beta_j + mq_{n+1}\beta_j^*)f_{n+j} = 0.$$

Lorsque m vérifie les inégalités (2.3), le théorème du paragraphe 2 nous a permis d'étendre à la formule (3.1) deux lemmes utilisés par Quade [2] :

LEMME 1. — R *désignant la région*

$$t \geqq t_0, \qquad |x - x(t)| < r,$$

si dans R *on a*

$$-L \leqq \frac{\partial f}{\partial x}(t, x) \leqq -l$$

et si, d'autre part,

$$|f(t, x_0)| < M \quad (\forall t,\, t > t_0),$$

la solution x_{n+j} *de* (3.1) *reste bornée, et il en est de même de*

$$f_{n+j} = f(t_{n+j}, x_{n+j}).$$

On établit aisément que, pour $\overline{x}_0$ suffisamment voisin de x_0, $|f(t, \overline{x}_0)| < \overline{M}$ et que les résultats s'étendent à la suite $\overline{x}_{n+j}$.

LEMME 2. — *Sous les mêmes hypothèses, la suite*

$$u_n = \frac{x_{n+1} - x_n}{h}$$

reste bornée.

Ces deux lemmes, joints au théorème du paragraphe 2, nous ont conduit au résultat :

Si $f(t, x)$ *vérifie les hypothèses du lemme* 1, *avec* $2L \leqq 5l$, *et si dans* R, $|(\partial^2 f/\partial x^2)(t, x)| < K$, *m vérifiant les inégalités* (2.3), *la formule* (3.1) *est stable au sens précisé au paragraphe* 1.

Remarques. — Dans certains cas, les inégalités (2.3) peuvent être prises au sens large. Dans le cas $L = l$, en particulier, elles se réduisent à $m \geqq 1/3$, résultat en accord avec ceux de la Note [1].

4. EXEMPLE NUMÉRIQUE. — Nous avons programmé sur l'ordinateur I. B. M. 650 du Centre de Calcul scientifique de l'École Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes, la méthode obtenue en prenant comme formule « predictor », celle de la méthode de Milne, et en itérant

la formule « corrector » (3.1) (pour $m=0$, on retrouve la méthode de Milne). Cette méthode a été appliquée à l'exemple

$$x' = -2x + \frac{x}{t+1}, \qquad x(0)=1.$$

Dans ce cas, $L=2$, $l=1$, la méthode doit être stable pour $1 \leqq m \leqq 2$. Nous avons obtenu, par exemple, avec un pas $h=0{,}02$, au bout de 250 pas, les résultats suivants :

	$m=0.$	$m=1.$	$m=1{,}5.$	$m=2.$
Erreur absolue $\times 10^9$	$-5{,}65$	$-0{,}036$	$-0{,}06$	$-0{,}08$
» relative $\times 10^9$	$-20\,800$	-132	-220	-295

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) F. Fraboul, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3242.

(2) W. Quade, *Z. Angew. Math. Mech.*, 39, 1959.

(3) F. Fraboul, *Un critère de stabilité pour l'intégration numérique des équations différentielles* (*Chiffres*, 1, 1962).

CALCUL ANALOGIQUE. — *Étude analogique de l'influence de la pesanteur sur la distribution des concentrations au voisinage d'un cristal en voie de croissance régulière.* Note (*) de M. **Jean Boscher**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons étudié le comportement de la fonction de concentration au voisinage d'un cristal en voie de croissance régulière. Nous avons montré qu'il existe un accord très satisfaisant entre les courbes d'égale concentration matérialisées par les franges d'interférence et les solutions de l'équation de diffusion de Fick obtenues à l'aide de la méthode analogique des réseaux résistifs.

En poursuivant ces recherches nous avons été amenés à considérer l'influence de la pesanteur sur la distribution des concentrations au voisinage du cristal, cette influence étant particulièrement mise en évidence lorsque la cuve mince dans laquelle s'effectue la croissance est placée verticalement. En raison des conditions expérimentales, le problème peut être considéré comme un problème plan; l'étude théorique a donc été limitée, dans un plan vertical, au domaine ($\mathcal{D}$) compris entre le contour de la section droite du cristal et le contour constitué par les limites de la solution.

L'axe des y étant dirigé suivant la verticale ascendante, la fonction de concentration C (M, t) est régie par l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\Delta C + v\,\frac{\partial C}{\partial y}, \tag{1}$$

D étant le coefficient de diffusion, supposé constant, et v la vitesse des particules diffusantes due à la pesanteur; la vitesse v est dirigée suivant la verticale et l'on admet, en première approximation, que v est une constante en raison de la viscosité de la solution.

Les données aux limites sont les suivantes :

— le gradient de concentration tend rapidement vers zéro lorsqu'on s'éloigne du cristal et la concentration prend une valeur constante C_0 dès qu'on se trouve à une distance suffisante du cristal;

— la croissance étant régulière, la dérivée normale de la fonction de concentration est constante : $dC/dn = N$, le long de la frontière limitant le cristal.

Nous avons envisagé deux processus pour résoudre ce problème au moyen des réseaux résistifs.

1° On peut écrire l'équation (1) sous la forme

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda\,\frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda\,\frac{\partial C}{\partial y}\right) = \frac{\lambda}{D}\,\frac{\partial C}{\partial t}, \qquad \text{avec} \quad \lambda = e^{\frac{v}{D}y}, \tag{2}$$

Considérons alors un quadrillage régulier de largeur de maille ε tracé dans le plan du domaine $(\mathcal{D})$. A un instant $t = t' + \delta t$, et en une croix (0, 1, 2, 3, 4) du quadrillage, l'équation (2) s'écrit sous forme d'une relation aux différences finies

$$\lambda_{01}(C_1 - C_0) - \lambda_{03}(C_0 - C_3) + \lambda_{02}(C_2 - C_0) - \lambda_{04}(C_0 - C_4) = \frac{\varepsilon^2 \lambda_0}{D} \frac{C_0 - C'_0}{\delta t},$$

C'_0 étant la valeur de C à l'instant t' et au nœud o et λ_{0i} la valeur prise par λ au milieu du brin o ($i = 1, 2, 3, 4$).

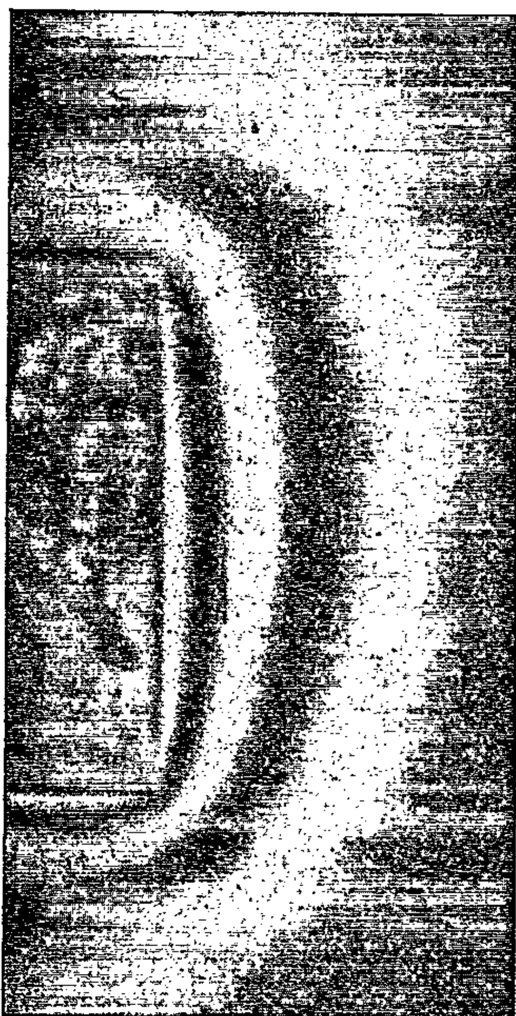


Fig. 1.

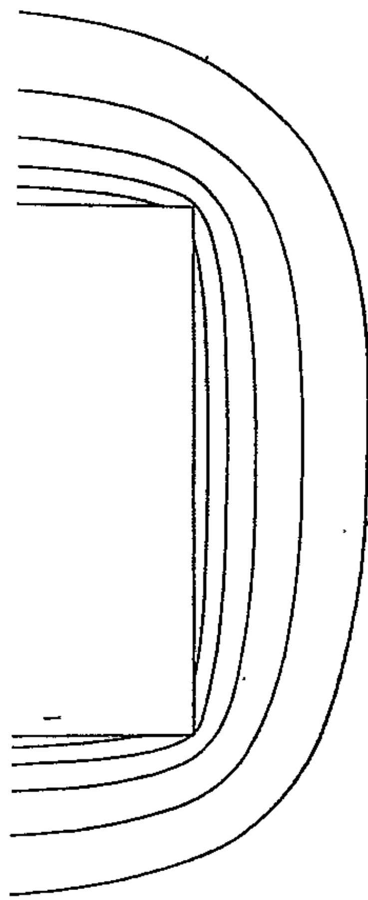


Fig. 2.

Dans ce cas toutes les résistances qui constituent le réseau, y compris celles qui assurent l'alimentation de chacun des nœuds, sont inversement proportionnelles à λ (¹).

2° On peut également poser

$$C = C_0 - \varphi e^{\mu}, \qquad \text{avec} \quad \mu = -\frac{v}{2D}y - \frac{v^2}{4D}t.$$

En portant cette expression de C dans l'équation (1) il vient

$$\Delta\varphi = \frac{1}{D}\frac{\partial\varphi}{\partial t} \tag{3}$$

et les données aux limites pour la fonction φ sont les suivantes

— loin du cristal :

$$\varphi = (C_0 - C)e^{-\mu} = 0;$$

— sur le cristal :

$$\frac{v}{2D}\varphi \sin\alpha - \frac{d\varphi}{dn} = Ne^{-\mu}$$

en notant α l'angle de la normale avec l'axe Ox.

Dans ce cas, le réseau est constitué de résistances toutes égales, les résistances d'alimentation étant toutes de même valeur (1).

Nous avons appliqué cette méthode de résolution au cas de la croissance régulière d'un cristal de section carrée dont deux côtés sont verticaux. Une étude succincte du problème nous ayant permis de constater qu'on pouvait négliger le terme $(v/2D)\,\varphi \sin\alpha$ devant $d\varphi/dn$ dans les données aux limites relatives à la fonction φ sur le cristal, nous avons choisi la seconde méthode de résolution dont la réalisation sur réseau est beaucoup plus facile.

La croissance étant supposée régulière il a été tenu compte du déplacement du contour du cristal pendant les espaces de temps δt (1).

Enfin le gradient de concentration tendant rapidement vers zéro lorsqu'on s'éloigne du cristal, nous avons augmenté la largeur des mailles dans la région correspondante, ce qui a permis avec un réseau de dimension moyenne de représenter autour du cristal un domaine $(\mathcal{D})$ suffisamment étendu.

Les solutions de l'équation (1) ainsi obtenues ont été comparées avec les courbes d'égale concentration matérialisées par les franges d'interférence observées avec le microscope interférentiel. L'accord est satisfaisant ainsi qu'en témoignent les courbes ci-contre, la figure 1 donnant les franges d'interférence et la figure 2 les courbes déterminées à l'aide du réseau.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) J. Boscher et S. Goldsztaub, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 774.

(*Centre de Calcul électronique de Strasbourg.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la diffusion convective dans un tube cylindrique de section elliptique.* Note (*) de M. **Jean-Laurent Peube**, transmise par M. Léopold Escande.

Supposons l'espace rapporté à un trièdre trirectangle $Oxyz$ et considérons un tube (T) cylindrique dont les génératrices sont parallèles à Ox. Dans (T) circule vers la partie positive de Ox un fluide contenant initialement une faible concentration c_0 d'un réactif que nous supposerons absorbé par la paroi pour x positif. La vitesse de réaction sera supposée très grande de telle sorte que nous aurons sur la paroi une concentration nulle lorsque x sera positif. Le cas d'une paroi se dissolvant dans le fluide, ainsi que le problème de l'échauffement à température de paroi constante se traiteraient de manière identique.

Nous admettrons que pour $x = 0$ la répartition des vitesses est établie. La viscosité dynamique μ sera supposée indépendante de la concentration c.

En négligeant les variations de concentration suivant l'axe du tube devant les variations transversales, il est bien connu [1] que la concentration c vérifie l'équation aux dérivées partielles

$$u\frac{\partial c}{\partial x} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right), \tag{1}$$

où u désigne la seule composante non nulle de la vitesse dirigée suivant l'axe du tube et D le coefficient de diffusion du réactif dans le fluide considéré. On sait qu'une couche limite de diffusion d'épaisseur δ croissant avec x se développe au voisinage de la paroi à partir de $x = 0$. Cette couche limite peut se calculer en négligeant le rayon de courbure R de la paroi tant que δ reste faible devant R, ce qui est vrai sur une longueur de tube d'autant plus grande que le nombre de Schmidt $Sc = \nu/D$ (ν, viscosité cinématique) a une valeur plus élevée.

Dans le cadre de cette approximation on peut remplacer la répartition réelle des vitesses au voisinage de la paroi par une répartition de vitesses au voisinage d'une paroi plane Ox_1z_1 dont le gradient est constant : on est alors ramené à un problème de diffusion dans l'écoulement de Couette. k désignant le gradient de vitesse suivant la normale Oy_1 à la paroi, l'équation (1) s'écrit

$$ky_1\frac{\partial c}{\partial x_1} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y_1^2}, \tag{2}$$

avec les conditions aux limites :

$$c = c_0 \quad \text{pour} \quad x_1 < 0;$$
$$c = 0 \quad \text{pour} \quad y_1 = 0, \quad x_1 \geq 0.$$

La méthode de résolution utilise l'existence de solutions semblables [2]. Le calcul donne pour le flux φ de réactif absorbé par une longueur l de

paroi (comptée à partir de $x_1 = 0$ où la diffusion commence) et une largeur unité :

$$\varphi = 0,811\, c_0 k^{\frac{1}{3}} (\mathrm{D}l)^{\frac{2}{3}}. \tag{3}$$

A l'abscisse l, d'autre part, l'épaisseur de la couche limite δ de diffusion est de l'ordre de

$$1,85 \sqrt[3]{\frac{l\mathrm{D}}{k}}.$$

Application au tube elliptique. — Dans le cas où le tube (T) a une section droite limitée par l'ellipse d'équation

$$\frac{y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} - 1 = 0,$$

la répartition des vitesses est donnée par

$$u = -\frac{a^2 b^2}{2\mu(a^2+b^2)} \frac{dp^*}{dx} \left(1 - \frac{y^2}{a^2} - \frac{z^2}{b^2}\right)$$

(dp^*/dx, gradient constant de pression motrice suivant l'axe Ox du tube).

Le gradient de vitesse à la paroi k est normale à cette dernière et variable avec la position d'un point sur l'ellipse :

$$k = \left|\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, u\right| = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2} = -\frac{a^2 b^2}{\mu(a^2+b^2)} \frac{dp^*}{dx} \sqrt{\frac{y^2}{a^4} + \frac{z^2}{b^4}},$$

Prenant une représentation paramétrique de l'ellipse :

$$y = a\cos\varphi, \qquad z = b\sin\varphi,$$

il vient

$$k = -\frac{ab}{\mu(a^2+b^2)} \frac{dp^*}{dx} \sqrt{a^2\sin^2\varphi + b^2\cos^2\varphi}.$$

Intégrant sur le contour du tube, le flux de matière entre l'abscisse $x = 0$ et $x = 1$ est donné par

$$\varphi = 0,811\, c_0 (\mathrm{D}l)^{\frac{2}{3}} \left[-\frac{ab}{\mu(a^2+b^2)} \frac{dp^*}{dx}\right]^{\frac{1}{3}} 4\mathrm{I}(m), \tag{4}$$

où l'on a posé

$$m = 1 - \frac{b^2}{a^2}, \qquad \mathrm{I}(m) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - m\sin^2\varphi)^{\frac{1}{2}} (1 - m\cos^2\varphi)^{\frac{1}{6}}\, d\varphi.$$

Définissons le nombre de Reynolds de l'écoulement par

$$\mathrm{Re} = \frac{\mathrm{U}d}{\nu}$$

(U, vitesse de débit; $d = 4\,\mathrm{A}/\chi$, diamètre hydraulique; A et χ, aire et périmètre de la section droite; ν, viscosité cinématique), on trouve

$$\mathrm{U} = -\frac{a^2 b^2}{4\mu(a^2+b^2)} \frac{dp^*}{dx}.$$

En reportant dans (4) il vient

$$\varphi = 0,811\, a c_0 (Dl)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{4 \mathrm{Re}\, \nu}{db}\right)^{\frac{1}{3}} 4\mathrm{I}(m).$$

On calcule alors facilement le nombre de Nusselt moyen défini avec la concentration c_0 et le diamètre hydraulique

$$(5) \qquad \mathrm{Nu}_m = 1,883\, \mathrm{Pe} \left(\frac{d}{l}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\mathrm{I}(m)}{\mathrm{E}^{\frac{4}{3}}(m)},$$

où E (m) désigne l'intégrale elliptique complète

$$\mathrm{E}(m) = \int_0^1 \sqrt{\frac{1 - mx^2}{1 - x^2}}\, dx.$$

Les valeurs numériques de $f(b/a) = 1,883\, [\mathrm{I}(m)/\mathrm{E}^{4/3}(m)]$ ont été calculées pour différentes valeurs du rapport b/a (tableau I) :

Tableau I.

$\frac{b}{a}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$f\left(\frac{b}{a}\right)$	1,412	1,493	1,559	1,597	1,616	1,619

On notera la très faible variation relative de $f(b/a)$ au voisinage de $b/a = 1$. Il faut en outre, remarquer que lorsque b/a tend vers zéro, le problème ne tend pas vers l'écoulement entre deux plans. Dans ce dernier cas, en effet, on vérifie facilement qu'on est conduit à la formule

$$(6) \qquad \mathrm{Nu}_m = 1,86\, \mathrm{Pe}^{\frac{1}{3}} \left(\frac{4e}{l}\right)^{\frac{1}{3}}$$

($2e$ étant la distance des deux plans).

Domaine de validité des formules précédentes. — Les calculs effectués dans le cas de deux plans montrent que la formule (6) est pratiquement valable jusqu'à $(1/e\mathrm{Pe}) \sim 0,1$.

Il est donc légitime d'admettre qu'il en sera encore ainsi dans le cas du tube elliptique $[(1/d\mathrm{Pe}) \sim 0,025]$ sous réserve que b/a ne soit pas trop voisin de zéro.

Dans les liquides, on a souvent $\mathrm{Sc} \sim 10^3$: ceci entraîne que la formule (5) sera pratiquement applicable pour des tubes relativement longs dans ce cas puisque $1/d$ sera alors au plus de l'ordre 25 Re.

Dans le cas du problème d'échange thermique à température de paroi constante les résultats précédents sont applicables, le nombre de Schmidt étant remplacé par le nombre de Prandtl, et la concentration par la différence de température entre le fluide à l'entrée et la paroi.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) V. Levich, *Physico-Chemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, 1962.

(2) Lévêque, *Annales des Mines*, 13, 1928, p. 305 et suiv.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur la théorie formelle des houles longues.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Germain**, présentée par M. Henri Villat.

Reprenant les notations de ([1]), nous nous proposons d'apporter une contribution à l'étude des houles progressives caractérisées par la propriété $u_2 = \text{Cte} \neq 0$. La discussion de ce cas, laissé de côté dans ([1]), offre un intérêt propre et permet d'établir un lien entre les houles dites courtes et longues respectivement.

Nous supposons $u_3 \neq \text{Cte}$: on verra (*cf.* Remarque I) que cette hypothèse ne restreint pas la généralité des conclusions.

On montre alors que u_3 n'est fonction que de θ et est solution de

$$-\frac{\psi_1^2}{3\,u_0}\frac{d^3 u_3}{d\theta^3} + 3\,u_2\frac{du_3}{d\theta} = 0, \qquad u_2 = \text{Cte},$$

avec

$$\left(\frac{du_3}{d\theta}\right)_{\theta=0} = 0.$$

La solution cherchée devant être bornée quel que soit θ, u_2 est négatif. $u_3(\theta)$ est alors une fonction sinusoïdale de θ de période $\Theta = 2\pi\sqrt{-(\psi_1^2/9\,u_0 u_2)}$. Nous avons fixé le choix du petit paramètre ε en imposant $\Theta = 1$.

Alors

$$u_2 = -4\pi^2\frac{\psi_1^2}{9\,u_0} \qquad \text{et} \qquad u_3 = \text{A}\cos 2\pi\theta + \text{C}_3,$$

A et C_3 étant des constantes d'intégration. D'ailleurs, on montre que C_3 est déterminé par les approximations d'ordre supérieur et vaut zéro.

Les approximations successives doivent être bornées $-\infty \leqq \theta \leqq +\infty$ et $u_n^*(0) = 0$ pour $n \geqq 3$.

On montre alors que ces approximations peuvent être ramenées à des formes canoniques ayant les propriétés suivantes :

1° $$u_n(\psi, \theta) = u_n(\psi, \theta + 1); \qquad v_n(\psi, \theta) = v_n(\psi, \theta + 1).$$

Les ondes ainsi trouvées sont périodiques de période 1 en θ, donc de période $\lambda = 1/\varepsilon$ en x.

2° $$u_n(\psi, \theta) = u_n(\psi, -\theta); \qquad v_n(\psi, \theta) = -v_n(\psi, -\theta).$$

Le champ des vitesses est donc symétrique par rapport à la verticale de tout point de la surface libre à tangente horizontale.

3° $$u_n(\psi, \theta) = u_{1,n}(\psi, \theta) + u_n^{**}(\theta),$$

où $u_{1,n}(\psi, \theta)$ est déterminé sans ambiguïté en fonction des $u_i(\psi, \theta)$, $i < n$ et $u_n^{**}(\theta)$ est solution de

$$-\frac{\psi_1^2}{3u_0}\frac{d^3u_n^{**}(\theta)}{d\theta^3}+3u_2\frac{du_n^{**}(\theta)}{d\theta}=\mathfrak{U}_n(\theta),$$

avec

$$\left(\frac{du_n^{**}(\theta)}{d\theta}\right)_{\theta=0}=0.$$

$\mathfrak{U}_n(\theta)$ s'exprime au moyen des $u_i^{**}(\theta)$.

Les $v_n(\psi, \theta)$ sont déterminés sans ambiguïté en fonction des $u_i(\psi, \theta)$.

4° $$u_n=\sum_{m=0}^{n-2}P_m(\psi, A)\cos 2m\pi\theta;\qquad v_n=\sum_{m=1}^{n-3}Q_m(\psi, A)\sin 2m\pi\theta.$$

$P_m(\psi, A)$ et $Q_m(\psi, A)$ n'étant fonctions que de ψ et de A.

5° u_n est un polynome de degré $n-2$ en A, v_n est un polynome de degré $n-3$ par rapport à ce paramètre.

6° u_{2n+1} et u_{2n+2} sont des polynomes pairs de degré $2n-2$ en $(\psi-\psi^1)$, v_{2n+2} et v_{2n+3} sont des polynomes impairs de degré $2n-1$, par rapport à cette variable.

Nous avons explicité les expressions approchées des composantes du champ des vitesses,

$$u=u_0-\frac{4\pi^2\psi_1^2}{\lambda^2 9u_0}+\frac{A}{\lambda^3}\cos 2\pi\theta+\frac{1}{\lambda^4}\left(-\frac{3u_0A^2}{16\psi_1^2\pi^2}\cos 4\pi\theta+\frac{16}{135}\frac{\pi^4\psi_1^4}{u_0^3}-\frac{3u_0A^2}{32\psi_1^2\pi^2}\right)$$
$$+\frac{1}{\lambda^5}\left[\frac{27}{1024}\frac{u_0^2A^3}{\pi^4\psi_1^4}\cos 6\pi\theta+\frac{2\pi^2A}{u_0}(\psi-\psi_1)^2\cos 2\pi\theta+C_5\right]+O\left[\frac{1}{\lambda^6}\right],$$

$$v=\frac{1}{\lambda^4}\frac{2\pi A}{u_0}(\psi-\psi_1)\sin 2\pi\theta-\frac{3}{4}\frac{A^2}{\lambda^5\psi_1^2\pi}(\psi-\psi_1)\sin 4\pi\theta$$
$$+\frac{1}{\lambda^6}\left[\frac{8\pi^3\psi_1^2}{9u_0^3}(\psi-\psi_1)\sin 2\pi\theta+\frac{81}{512}\frac{u_0A^3}{\pi^3\psi_1^4}(\psi-\psi_1)\sin 6\pi\theta\right.$$
$$\left.+\frac{4}{3}\frac{\pi^3A}{u_0^2}(\psi-\psi_1)^3\sin 2\pi\theta\right]+O\left(\frac{1}{\lambda^7}\right).$$

C^5 étant une constante d'intégration déterminée par les approximations d'ordre supérieur.

L'équation cartésienne de la surface libre s'écrit sous forme approchée

$$y_L=\frac{1}{\lambda^3}\frac{A\psi_1}{u_0^2}\cos 2\pi\theta-\frac{3}{16}\frac{A^2}{\lambda^4\pi^2\psi_1u_0}\cos 4\pi\theta+\frac{27}{1024}\frac{A^3}{\lambda^5\pi^4\psi_1^3}\cos 6\pi\theta+O\left(\frac{1}{\lambda^6}\right).$$

On a donc ainsi les développements limités en séries de Fourier et en série de Taylor en A de la solution du problème de la houle, valables en eau peu profonde et pour de grandes longueurs d'ondes, et qui paraissent nouveaux.

Il semble probable qu'au moyen d'un changement analytique convenable du petit paramètre $A = A(\mu)$ (μ étant le petit paramètre utilisé par Levi-Civita et Struik), la solution ci-dessus s'identifie avec celle de

Struik. Nous n'avons vérifié ce point que pour le champ des vitesses à $O(A^3)$ près [*cf.* (2)] et pour la surface libre à $O(A^4)$ près [*cf.* (3)]. La justification de cette hypothèse, en toute généralité, permettrait d'identifier les houles dites longues, étudiées ici avec les ondes de Levi-Civita et Struik.

Soulignons que les conclusions sont encore formelles, la convergence des développements en puissances entières de ε de la solution restant à démontrer.

Remarque I. — Il est toujours possible par un changement de paramètre de la forme $\tilde{A} = \varepsilon^p A$ de se ramener au cas où le premier u_n non constant est u_{p+3}.

Remarque II. — Le lien éventuel entre ces houles et les houles caractérisées par $u_2 \neq$ Cte et étudiées en (1) et en (4) reste encore à préciser. Toutefois nous avons constaté que pour les faibles valeurs de k (k étant le paramètre de Littman) les solutions de (1) et (4) correspondantes sont voisines d'un écoulement uniforme

$$u = u_0 - \frac{4\pi^2\psi_1^2}{9u_0\lambda^2} + \frac{16}{135\lambda^4}\frac{\pi^4\psi_1^4}{u_0^3} + O\left(\frac{1}{\lambda^6}\right).$$

Cette propriété est aussi valable pour les houles étudiées ci-dessus pour les faibles valeurs de A.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) J.-P. Germain, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4588.

(2) Gouyon, *Contribution à la théorie des houles* (*Thèse*, Faculté des Sciences de Toulouse, nº 146, 1958, p. 52).

(3) Daubert, *Publ. scient. et tech. Min. Air*, nº 375, 1960, p. 30.

(4) Littman, *Comm. on pure and applied math.*, 10, 1957, p. 241-269.

HYDRAULIQUE. — *Nouvel appareil d'enregistrement des variations rapides de niveau d'eau.* Note (*) de MM. **Jean Piquemal**, **Jean Crouzil** et **Jean Bourrel**, transmise par M. Léopold Escande.

Description et performances d'une chaîne de mesure et d'enregistrement des variations rapides de niveau d'eau.

Dans cet appareil, les variations de niveau se traduisent par des variations de courant dans un circuit constitué par deux fils conducteurs plongeant dans l'eau perpendiculairement à la surface libre et alimenté par une tension alternative d'amplitude constante. Le principe de ce capteur est déjà connu et utilisé dans différents montages ([1]), mais ces derniers présentent une réponse non linéaire en fonction de l'enfoncement. Le dispositif que nous avons mis au point pallie cet inconvénient.

Les variations de courant créent, dans une résistance de 1 Ω, valeur négligeable devant celle du circuit des jauges, une chute de tension alimentant le primaire d'un transformateur élévateur. Un circuit de compensation est associé au précédent; dans ce dernier l'élément sensible est remplacé par une résistance variable.

Le signal alternatif qui apparaît aux bornes des secondaires des transformateurs, modulé par les variations du plan d'eau, attaque un étage de démodulation et d'amplification. Cette double opération est réalisée par deux triodes 12 A-X 7 montées symétriquement. La démodulation est obtenue en envoyant sur les cathodes des signaux rectangulaires synchrones de la tension d'alimentation et provenant d'elle par l'intermédiaire de deux diodes Zéner; le signal qui apparaît sur les plaques de cet étage est filtré par des cellules en double T, puis envoyé sur un amplificateur différentiel à courant continu permettant d'attaquer un enregistreur.

Nous avons réalisé deux versions de ce même appareil qui correspond aux figures 1 et 2.

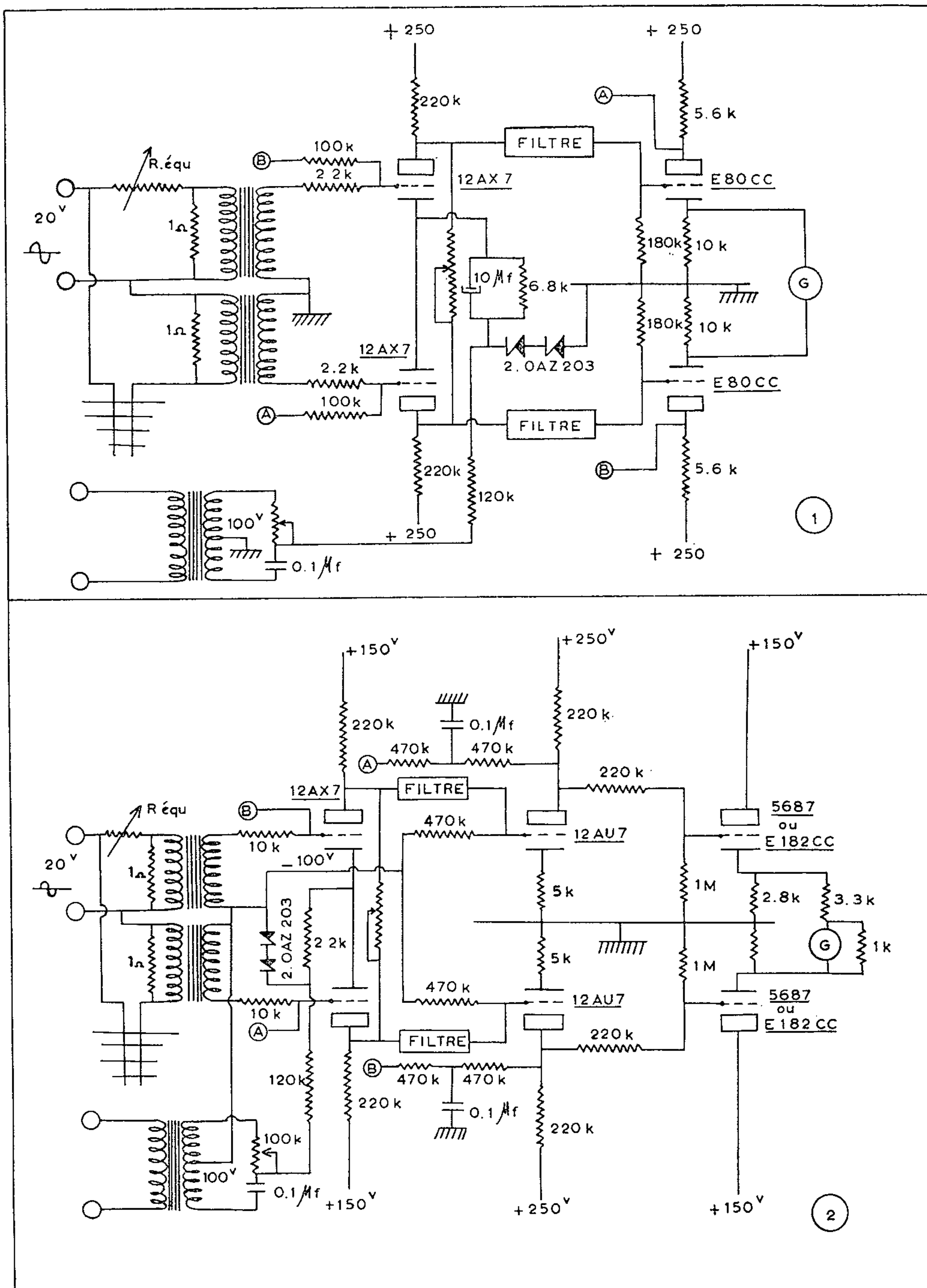
La première, qui est la plus simple, présente un coefficient d'amplification plus faible que la deuxième et doit être utilisée avec des enregistreurs à haute ou moyenne impédance. Le deuxième montage particulièrement sensible permet de sortir sur des enregistreurs présentant une impédance de quelques ohms.

Dans les deux cas, la symétrie de la chaîne de mesure et une contre-réaction énergique font que l'appareil ne présente pas de dérive sensible.

Les jauges sont alimentées par une tension alternative dont la fréquence peut être de 50, 500 ou 1 000 Hz. La commutation des éléments de filtrage a été prévue.

La sensibilité est réglable suivant l'amplitude des variations des plans d'eau à mesurer, il suffit d'agir sur un commutateur placé à la sortie de

l'étage démodulateur. En utilisant comme enregistreur des boucles galvanométriques dont le spot impressionne une feuille de papier photographique de 12 cm de large et qui ont pour caractéristiques : résistance interne,



650 Ω; bande passante, 175 Hz; déviation totale pour 1,4 mA, 1 cm d'eau provoque à pleine sensibilité une déviation de 1 cm pour la version n° 1 et de 6,75 cm pour la version n° 2.

Le zéro de l'enregistreur correspond à la cote du plan d'eau prise pour origine, grâce à l'élément de compensation.

L'étage de sortie permet d'attaquer pratiquement n'importe quel type d'enregistreur.

La réponse de l'appareil est linéaire, ce qui apporte une simplification extrêmement précieuse pour l'étalonnage préliminaire et le dépouillement des enregistrements.

L'appareil que nous venons de décrire est d'une utilisation très souple, parfaitement linéaire et précis.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) J. Lagasse et J. Nougaro, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 5658; J. Nougaro, Dat et Giralt, *Ibid.*, 245, 1957, p. 30.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur l'identification de quelques raies coronales faibles.* Note (*) de Mme **Charlotte Pecker**, présentée par M. André Couder.

Les raies coronales actuellement identifiées dans le spectre visible (λ 3 000-10 000 Å) sont toutes des transitions interdites d'éléments fortement ionisés. Cependant de nombreuses raies restent sans identification et leur liste s'allonge, car aux dernières éclipses (B. Lyot et Aly, 1952; G. Wlerick et Ch. Fehrenbach, 1961) de nombreuses raies coronales très faibles ont été observées, raies pour lesquelles aucune identification du type « raie interdite » n'a pu être encore trouvée.

L'étude du spectre ultraviolet solaire nous a montré d'autre part que les éléments fortement ionisés pouvaient également émettre des raies permises très intenses dans le domaine de courtes longueurs d'onde (λ 84-1216 Å), certains ions comme O VI présentent même des raies provenant de niveaux fortement excités. Ceci nous a conduit à rechercher si les raies coronales faibles observées dans le visible pouvaient être également des transitions permises entre niveaux fortement excités d'ions qu'on sait être présents dans la couronne. Pour que ces raies soient suffisamment intenses pour être observées, il faut vraisemblablement qu'elles appartiennent au spectre d'ions de la séquence isoélectronique de Li I ou de Na I, car ces ions s'ionisent en donnant un ion de la séquence de He I ou de Ne I, gaz rare, très difficile à exciter ou à ioniser dès que les potentiels nécessaires sont supérieurs à 600 eV, les énergies correspondantes ne se rencontrant que très localement dans la couronne.

Pour les ions de la séquence de Li I ou de Na I quelques positions de niveaux excités ont été obtenus au laboratoire (travaux d'Edlen principalement) ou peuvent être obtenus par interpolation en utilisant une méthode empirique proposée par Edlen. Malheureusement la position de ces niveaux de très grands nombres d'onde est connue avec une précision insuffisante pour que la différence de tels nombre d'ondes ($\nu' > 10^6$ cm^{-1}) nous permette d'identifier avec précision des raies du visible pour lesquels on demande $\Delta\nu' < 50$ cm^{-1}, et même, $\Delta\nu' < 5$ cm^{-1} pour les raies de l'infrarouge. Les identifications suivantes ne sont que des identifications vraisemblables mais non certaines. Nous nous sommes bornées aux ions coronaux.

1. *Séquence isoélectronique de* Na I (à partir de données expérimentales) (tableau I).

λ 3534 Å est trop intense pour être uniquement cette transition de Mn XV.

2. *Séquence isoélectronique du* Li I. — Ces estimations sont basées à la fois sur des données expérimentales et des interpolations empiriques par la méthode d'Edlen. Les résultats sont sûrement très imprécis.

Cependant on peut, avec la plus grande réserve, proposer les identifications conjecturales suivantes (tableau II).

TABLEAU I.

		Transition $4f\,^2F^0$-$4d\,^2D$.		Transition $5f\,^2F^0$-$5d\,^2D$.	
		Calculé.	Observé.	Calculé.	Observé.
A VIII.	7/2-5/2.....	5 180	5 188,5	-	-
	5/2-3/2.....	5 169	5 178	-	-
K IX.	7/2-5/2.....	4 176	4 170	8 335	Non observées
	5/2-3/2.....	4 184	4 181	8 329	
Ca X.	7/2-5/2.....	3 476	3 471	6 853	6 855
	5/2-3/2.....	3 465	3 461	6 832	6 826
Sc XI.	7/2-5/2.....	U. V.		5 767	5 774?
Ti XII	7/2-5/2.....	-	-	5 084	Non observées?
	5/2-3/2.....	-	-	5 066	
V XIII	7/2-5/2.....	-	-	4 468	4 467
	5/2-3/2.....	-	-	4 418	4 418
Cr XIV.	7/2-5/2.....	-	-	3 899	3 924
	5/2-3/2.....	-	-	3 855	3 876
Mn XV.	7/2-5/2.....	-	-	3 512	3 502
	5/2-3/2.....	-	-	3 541	3 534?

TABLEAU II.

	$3d\,^2D_{5/2}-3p\,^2P^0_{3/2}$.	$3d\,^2D_{3/2}-3p\,^2P^0_{1/2}$.
Ne VIII....................	8 077	7 853
Na IX.....................	7 092	6 844?
Mg X.....................	6 272	5 974
Al-XI.....................	5 559	5 233
Si XII.....................	4 956	4 582

La seule conclusion qu'on puisse tirer actuellement de ces nombreuses coïncidences est que vraisemblablement beaucoup des raies coronales faibles sont des raies permises entre niveaux fortement excités d'atomes fortement ionisés. Une meilleure détermination de ces niveaux, surtout pour la séquence isoélectronique du lithium, est très souhaitable, et même indispensable pour toute identification précise des raies coronales faibles.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique d'une étoile type « branche horizontale des amas globulaires ».* Note (*) de Mlle **Lucienne Divan**, présentée par M. André Lallemand.

1. Slettebak, Bahner et Stock ([1]) signalent dans *Lacerta* une étoile, BD + 39°4926, très différente des étoiles normales et dont le spectre serait analogue à celui des étoiles situées sur la branche horizontale des amas globulaires, du côté bleu des variables *RR Lyr*.

Les couleurs U, B, V ont été mesurées par ces auteurs :

$$V = 9{,}26, \quad B - V = +0{,}21, \quad U - B = +0{,}12.$$

Hardie et Seyfert avaient donné en 1959 ([2]) :

$$V = 9{,}28, \quad B - V = +0{,}13, \quad U - B = +0{,}15.$$

L'accord entre les deux valeurs de B — V n'est pas très bon; mais dans les deux cas, la couleur est bien celle des étoiles qui font suite aux variables *RR Lyr* et correspond, dans le diagramme M, B — V des amas globulaires, à une magnitude absolue de 0 à + 2. Enfin, par rapport aux étoiles de la population I de même B — V, BD + 39°4926 présente le défaut d'ultraviolet déjà observé dans les étoiles bleues de la branche horizontale ([3]). Tout indique donc qu'elle ressemble à ces étoiles bleues dont l'étude est très difficile à cause de leur grande distance.

2. BD + 39°4926 est beaucoup plus proche et nous avons pu faire son étude spectrophotométrique; les résultats sont les suivants :

$$\Phi_b = 1{,}46, \quad D = 0{,}71, \quad \lambda_1 - 3\,700 = 16.$$

1° Cet ensemble de paramètres ne correspond à aucune étoile de la population I.

2° La discontinuité de Balmer D = 0,71 est bien supérieure à celles des étoiles de même couleur ([4]).

3° La faible valeur du λ_1 de cette étoile traduit la finesse des raies de Balmer, visibles jusqu'à un ordre élevé (H 20).

Ces trois caractères ont déjà été rencontrés, mais à un degré moindre, dans les sous-naines de type A, HD 86986 et HD 161817, dont l'étude spectrophotométrique a été publiée en 1956 ([5]). BD + 39°4926 serait donc une sorte de « super sous-naine ».

L'étude spectrophotométrique permet de confirmer et d'expliquer les résultats de l'étude photométrique :

1° Valeur de B — V : la courbe d'énergie de l'étoile étant connue, on peut en déduire la valeur de B — V ([6]); si l'on admet que les raies ont un rôle négligeable, on trouve B — V = + 0,21, en accord avec la valeur de Slettebak, Bahner et Stock.

2° Défaut d'ultraviolet : par rapport aux naines de la population I de même B — V, BD + 39°4926 présente un défaut d'ultraviolet d'environ

0,05 magnitude. La très grande discontinuité de Balmer de BD + 39°4926 par rapport à ces étoiles expliquerait ce défaut d'ultraviolet; il serait même bien supérieur si le manque de radiations ultraviolettes dû à l'absorption de Balmer n'était compensé en grande partie par un fort excès de radiations entre 3 770 et 3 700 Å, excès lié à la finesse des raies de Balmer et au faible λ_1.

Les mesures U, B, V montrent que ce défaut d'ultraviolet se retrouve également dans les sous-naines de type A, HD 86986 et HD 161817.

Tous ces résultats montrent donc l'analogie qui existe entre :

1° les étoiles bleues de la branche horizontale;

2° BD + 39°4926;

3° les sous-naines de type A comme HD 86986 et HD 161817.

3. Une autre question qui se pose est celle de la couleur intrinsèque BD + 39°4926 et, par conséquent, de sa position exacte sur la branche horizontale. La magnitude absolue de l'étoile étant comprise entre 0 et + 2, son module de distance est compris entre 7,3 et 9,3 (si l'on néglige l'effet du faible rougissement possible sur m_v); l'étoile, située dans la direction de l'amas *Lac I*, est donc à une distance comparable à celle de cet amas, ou plus proche; elle subit donc une absorption au plus égale à celle de l'amas dans cette direction; cette absorption est en moyenne 0,15 en Φ_b ou 0,09 en B — V.

La couleur intrinsèque de BD + 39°4926 se situe donc dans les limites suivantes :

$$1,30 \leqq \Phi_{0b} \leqq 1,46, \qquad +0,12 \leqq (B-V)_0 \leqq +0,21$$

sans qu'on puisse préciser davantage à cause de l'incertitude qui règne encore sur les magnitudes absolues des étoiles *RR Lyr* dans les amas globulaires. La valeur B — V = + 0,21 correspond à la limite des *RR Lyr*, et B — V = + 0,12 à des étoiles stables dont la magnitude absolue est encore très peu supérieure à celle des *RR Lyr*. Par conséquent, rougie ou non, BD + 39°4926 a une magnitude absolue très voisine de celle des étoiles *RR Lyr*.

Si l'on admet $\Phi_{0b} = 1,46$ l'étoile a la couleur des A 7, en accord avec le type spectral donné par les raies de Balmer.

Par contre, si l'étoile est rougie, il faut admettre que sa couleur intrinsèque est plus bleue que celle déduite des raies de Balmer.

4. Cette couleur très bleue est associée à une pression électronique faible. En effet, la très grande discontinuité de Balmer ne peut s'expliquer que par une quantité d'ion H^- bien plus faible que dans les étoiles normales.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) SLETTEBAK, BAHNER et STOCK, *Ap. J.*, 134, 1961, p. 195.

(2) R. H. HARDIE et C. K. SEYFERT, *Ap. J.*, 129, 1959, p. 601.

(3) A. SANDAGE, *Ap. J.*, 129, 1959, p. 596.

(4) C'est de beaucoup la plus grande discontinuité observée jusqu'ici.

(5) L. DIVAN, *Ann. Astr.*, 19, 1957, p. 287.

(6) L. DIVAN, *Ann. Astr.* (sous presse).

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

RELATIVITÉ. — *Sur la théorie newtonienne de la gravitation.*
Note (*) de M. **Andrzej Trautman**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Réduction de la théorie de l'espace-temps de Newton à une théorie géométrique analogue à la relativité générale. Étude des connexions affines et du champ gravitationnel dans cette théorie.

É. Cartan a montré que la gravitation newtonienne peut être réduite à une théorie géométrique analogue à la théorie de la relativité générale ([1]). C. Kilmister a construit récemment une théorie géométrique de la gravitation du type newtonien qui constitue un modèle simple de la théorie d'Einstein ([2]). La présente Note contient une formulation géométrique de la théorie de Newton qui est quelque peu différente de la formulation donnée par Cartan. En particulier, nous établissons une relation entre les deux connexions affines qui s'introduisent d'une façon naturelle dans la théorie newtonienne et précisons le caractère géométrique des transformations de Galilée.

1. L'espace-temps de la théorie de Newton est une variété à connexion affine X_4, homéomorphe à l'espace euclidien à quatre dimensions, douée d'une famille d'hypersurfaces T et d'un champ de 2-tenseurs, symétriques contravariants g. La variété espace-temps et la structure géométrique dont elle est munie satisfont aux hypothèses de différentiabilité semblables à celles faites en théorie d'Einstein ([3]). Les hypersurfaces de T sont des variétés différentiables à trois dimensions; la famille T définit un feuilletage de X_4.

Nous allons introduire dans X_4 des coordonnées locales x^α ($\alpha = 0, 1, 2, 3$) et écrire l'équation des hypersurfaces de la famille T sous la forme $t = \tau(x) =$ Cte. Les composantes, par rapport aux repères naturels, de la connexion, du tenseur de courbure, du tenseur g et de la dérivée covariante, seront désignées par $\Gamma^\alpha_{\beta\gamma}$, $R^\alpha{}_{\beta\gamma\delta}$, $g^{\alpha\beta}$ et ∇_α, respectivement

Les éléments géométriques de l'espace-temps newtonien satisfont aux postulats suivants :

I. La connexion affine est sans torsion, $\Gamma^\alpha_{[\beta\gamma]} = 0$.

II. Elle admet une jauge de volume,

$$R^\alpha{}_{[\mu|\alpha|\beta]} = 0.$$

III. Il existe trois champs de vecteurs linéairement indépendants ξ^α_i tels que

$$\xi^\alpha_i t_\alpha = 0, \qquad \nabla_\alpha \xi^\beta_i = 0 \qquad (t_\alpha = \partial_\alpha \tau;\ i = 1, 2, 3).$$

Cette condition peut s'écrire sous la forme équivalente

$$t_{[\varepsilon} R^\alpha{}_{\beta]\gamma\delta} = 0.$$

IV. Le tenseur de courbure est tel que

$$R^{\alpha}{}_{\beta}{}^{\gamma}{}_{\delta} = R^{\gamma}{}_{\delta}{}^{\alpha}{}_{\beta}, \qquad \text{où} \quad R^{\alpha}{}_{\beta}{}^{\gamma}{}_{\delta} = g^{\gamma\mu} R^{\alpha}{}_{\beta\mu\delta}.$$

V. $\nabla_{\gamma} g^{\alpha\beta} = 0$.

VI. Le rang de la matrice $g^{\alpha\beta}$ est égal à *trois* et

$$g^{\alpha\beta} t_{\beta} = 0.$$

A ces hypothèses, il convient d'ajouter une interprétation physique et des équations de mouvement. Nous appellerons ligne d'univers toute courbe (régulière) qui coupe chacune des hypersurfaces $\tau = \text{Cte}$ en un point. En coordonnées locales, l'équation d'une ligne d'univers peut donc être écrite $x^{\alpha} = z^{\alpha}(t)$. Nous supposerons que :

VII. Le mouvement des particules libres est tel que leurs lignes d'univers sont des géodésiques par rapport à la connexion $\Gamma^{\alpha}_{\beta\gamma}$.

(Ici l'adjectif *libre* signifie que le mouvement n'est influencé que par la force gravitationnelle.)

VIII. L'équation du champ de gravitation dans le vide est

$$R_{\alpha\beta} = 0. \tag{1}$$

où $R_{\alpha\beta}$ est le tenseur de Ricci, $R_{\alpha\beta} = R^{\mu}{}_{\alpha\beta\mu}$.

2. Si $f(t)$ est une fonction monotone (régulière), la transformation $t \to f(t)$ préserve la famille d'hypersurfaces T. Il suit des hypothèses II, III, V et VI qu'on peut choisir f de telle façon que

$$\nabla_{\alpha} t_{\beta} = 0. \tag{2}$$

Cette condition détermine t à des substitutions linéaires près et l'on voit sans peine qu'avec ce choix, t devient le paramètre affine le long des géodésiques d'univers. Ceci montre que t est le *temps absolu* de la théorie de Newton. Dorénavant, nous nous limiterons à utiliser le paramétrage de T qui satisfait à (2).

3. D'après les hypothèses I, II et III, le tenseur de courbure est de la forme

$$R^{\alpha}{}_{\beta\gamma\delta} = 2 t_{\beta} \varphi^{\alpha}{}_{[\gamma} t_{\delta]},$$

où le tenseur $\varphi^{\alpha}{}_{\beta}$ n'est déterminé qu'à des transformations près

$$\varphi^{\alpha}{}_{\beta} \to \varphi^{\alpha}{}_{\beta} + s^{\alpha} t_{\beta},$$

où s^{α} est arbitraire. On peut choisir s^{α} de telle façon que

$$\varphi^{\alpha}{}_{\beta} = \nabla_{\beta} \varphi^{\alpha} \qquad \text{et} \qquad \varphi^{\alpha} t_{\alpha} = 0, \tag{3}$$

où φ^{α} est un champ de vecteurs. Le tenseur de courbure est encore invariant par les substitutions

$$\varphi^{\alpha} \to \varphi^{\alpha} + a^{i} \xi^{\alpha}_{i}, \tag{4}$$

où $a^{i} = a^{i}(t)$ sont trois fonctions arbitraires de t.

Étant donné un champ φ^α, nous pouvons définir une nouvelle connexion $\mathring{\Gamma}^\alpha_{\beta\gamma}$ par la formule

$$\Gamma^\alpha_{\beta\gamma} = \mathring{\Gamma}^\alpha_{\beta\gamma} + \varphi^\alpha t_\beta t_\gamma. \tag{5}$$

Un calcul direct montre qu'elle est intégrable,

$$\mathring{R}^\alpha{}_{\beta\gamma\delta} = 0.$$

Il suit du postulat VII et de la formule (5) que les équations de mouvement s'écrivent

$$\frac{d^2 x^\alpha}{dt^2} + \mathring{\Gamma}^\alpha_{\beta\gamma} \frac{dx^\beta}{dt} \frac{dx^\gamma}{dt} = -\varphi^\alpha.$$

Le vecteur φ^α représente donc la force gravitationnelle et $\mathring{\Gamma}^\alpha_{\beta\gamma}$ est la connexion qui définit les systèmes inertiaux de référence. D'après (4), ces deux concepts ne sont pas définis uniquement; mais ils le sont si l'on fait des hypothèses appropriées sur le comportement à l'infini spatial de φ^α. Autrement dit, le champ gravitationnel φ^α et la connexion plate $\mathring{\Gamma}^\alpha_{\beta\gamma}$ ont une caractère *global*. Par contre, la connexion $\Gamma^\alpha_{\beta\gamma}$ est définie localement : elle peut être déterminée par des expériences sur le mouvement des particules d'épreuve.

4. Le postulat IV assure le caractère irrotationnel du champ de gravitation : on peut trouver un scalaire φ tel que

$$\varphi^\alpha = g^{\alpha\beta}\,\partial_\beta \varphi.$$

L'équation du champ dans le vide (1) devient

$$g^{\alpha\beta}\nabla_\alpha\nabla_\beta\varphi = 0$$

ou

$$g^{\alpha\beta}\mathring{\nabla}_\alpha\mathring{\nabla}_\beta\varphi = 0, \tag{6}$$

si l'on désigne par $\mathring{\nabla}_\alpha$ la dérivation covariante par rapport à $\mathring{\Gamma}^\alpha_{\beta\gamma}$.

5. Les équations (2), (3), (5) et le postulat V entraînent

$$\mathring{\nabla}_\alpha t_\beta = 0 \qquad \text{et} \qquad \mathring{\nabla}_\gamma g^{\alpha\beta} = 0$$

Ceci montre qu'on peut introduire un système de coordonnées privilégiées (galiléennes) telles que

$$\mathring{\Gamma}^\alpha_{\beta\gamma} \overset{*}{=} 0 \tag{7}$$

et, en même temps,

$$g^{\alpha\beta} \overset{*}{=} \begin{pmatrix} 0 & & & 0 \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ 0 & & & 1 \end{pmatrix}. \tag{8}$$

Les transformations de Galilée sont celles qui préservent (7) et (8). Pour qu'une transformation infinitésimale

$$x^{\alpha'} = x^\alpha + v^\alpha\, d\lambda.$$

soit galiléenne, il faut et il suffit que

$$\underset{v}{\mathcal{L}}\mathring{\Gamma}^{\alpha}_{\beta\gamma}=0 \qquad \text{et} \qquad \underset{v}{\mathcal{L}}g^{\alpha\beta}=0,$$

où $\mathcal{L}$ désigne la dérivée de Lie.

D'autre part, il existe en théorie de Newton des systèmes de coordonnées qui jouent aussi un rôle privilégié et qui constituent une classe plus vaste que celle des systèmes inertiaux. Ce sont les systèmes cartésiens non inertiaux, utilisant le temps absolu comme une des coordonnées, astreints à la condition (8), mais non à (7). L'expression

$$\mathring{\Gamma}^{\alpha}_{\beta\gamma}\frac{dx^\beta}{dt}\frac{dx^\gamma}{dt}$$

est, dans ce cas, différente de zéro et correspond à ce qu'on appelle la force centrifuge, force de Coriolis, etc.

Dans une théorie riemannienne de l'espace-temps la connexion est fonction du tenseur métrique et chaque transformation qui préserve la métrique laisse aussi invariante la connexion. C'est pour cela qu'en relativité restreinte il n'y a qu'une seule classe de coordonnées et de transformations privilégiées : les coordonnées inertiales et les transformations de Lorentz.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) É. CARTAN, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 40, 1923, p. 325 et 41, 1924, p. 1.

(2) C. KILMISTER, *J. Math. Mec.;* 12, p. 1, 1963.

(3) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

RELATIVITÉ. — *Le champ mésonique scalaire en théorie de Jordan-Thiry.* Note (*) de MM. **Louis Mariot** et **Pierre Pigeaud**, présentée par M. André Lichnerowicz.

En étendant au cas intérieur le principe variationnel classique, on peut définir dans V_4 un tenseur impulsion-énergie relié au lagrangien qui décrit le champ mésonique scalaire. Ce tenseur apparait en théorie pentadimensionnelle dans les premiers membres des dix premières équations de champ, grâce à l'introduction de la métrique conforme. Ainsi, dans V_5, les champs : électromagnétique, gravitationnel, mésonique scalaire, émanent d'une même structure géométrique.

1. Extension du principe variationnel. — Rappelons qu'étant donnée dans V_4 une chaîne différentiable C de dimension 4, on considère des variations des potentiels et de leurs dérivées premières nulles au bord de C.

L'intégrale I,

$$\text{(1.1)} \qquad I = \int_C \sqrt{-g}\, R_{ij} g^{ij}\, dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3 \wedge dx^4,$$

subit alors la variation

$$\text{(1.2)} \qquad \delta I = \int_C R_{ij}\, \delta q^{ij}\, dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3 \wedge dx^4,$$

où $q^{ij} = \sqrt{-g}\,.\,g^{ij}$. Les équations de champ du cas extérieur sont obtenues en annulant δI; l'extension au cas intérieur est alors envisagée de la façon suivante : soit $\mathcal{M}$ une expression susceptible de représenter les sources, les équations de champ reçoivent la forme variationnelle

$$\text{(1.3)} \qquad \delta \int_C \left(\sqrt{-g}\, R_{ij} g^{ij} - \mathcal{M}\right) dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3 \wedge dx^4 = 0.$$

Supposons que $\mathcal{M}$ ne dépende que des potentiels et non de leurs dérivées partielles, (1.3) s'écrit

$$\text{(1.4)} \qquad \int_C \left(R_{ij} - \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q^{ij}}\right) \delta q^{ij}\, dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3 \wedge dx^4 = 0.$$

soit

$$\text{(1.5)} \qquad R_{ij} = \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q^{ij}}.$$

On montre que (1.5) s'écrit de façon équivalente :

$$\text{(1.6)} \qquad S_{ij} = \frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial g^{ij}} \equiv \chi T_{ij},$$

où S_{ij} est le tenseur d'Einstein; le tenseur impulsion-énergie T_{ij} est ainsi défini simplement à l'aide de $\mathcal{M}$.

2. Applications. — *Champ électromagnétique pur.* — Il suffit de choisir

$$\mathfrak{M}_1 = -\frac{1}{2}\chi\sqrt{-g}\,F_{ij}F^{ij}, \tag{2.1}$$

pour obtenir au second membre de (1.6) le tenseur classique

$$\tau_{ij} = \frac{1}{4}g_{ij}F_{kl}F^{kl} - F_{ik}F_j{}^k.$$

Champ mésonique scalaire. — Le méson scalaire π_0 est représenté, en Relativité restreinte, à l'aide du lagrangien [1] :

$$\mathcal{L} = g^{ij}\partial_i\varphi\,\partial_j\varphi - m^2\varphi^2. \tag{2.2}$$

En Relativité générale, nous choisirons $\mathfrak{M}_2 = \chi\sqrt{-g}\,\mathcal{L}$. Les équations (1.6) deviennent

$$S_{ij} = \chi\left(\partial_i\varphi\,\partial_j\varphi - \frac{1}{2}g_{ij}g^{kl}\partial_k\varphi\,\partial_l\varphi + \frac{1}{2}m^2\varphi^2 g_{ij}\right). \tag{2.3}$$

On obtient ainsi une expression d'un tenseur impulsion-énergie lié au champ mésonique scalaire, soit

$$T_{ij} = \partial_i\varphi\,\partial_j\varphi - \frac{1}{2}g_{ij}g^{kl}\partial_k\varphi\,\partial_l\varphi + \frac{1}{2}m^2\varphi^2 g_{ij}. \tag{2.4}$$

En écrivant les équations de conservation, on retrouve l'équation de Klein-Gordon :

$$\nabla_i\nabla^i\varphi + m^2\varphi = 0.$$

3. Le champ mésonique scalaire en Théorie de Jordan-Thiry. — Considérons, en métrique naturelle de V_5, les équations de champ du cas unitaire extérieur [2]

$$S_{\alpha\beta} = 0 \qquad (\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3, 4). \tag{3.1}$$

En termes de *métrique conforme* de la variété V_4, les dix premières équations s'écrivent en repères orthonormés [3] :

$$S_{ij} \equiv \hat{S}^*_{ij} - \chi\tau'^*_{ij} + \frac{3}{4}g^*_{ij}g^{*pq}\frac{\partial_p\xi}{\xi}\frac{\partial_q\xi}{\xi} - \frac{3}{2}\frac{\partial_i\xi}{\xi}\frac{\partial_j\xi}{\xi} = 0 \qquad (i, j, p, q = 1, 2, 3, 4), \tag{3.2}$$

où $\hat{S}^*_{ij}$ est le tenseur d'Einstein de V_4 munie de la métrique conforme; τ'^*_{ij} est, dans cette métrique, le tenseur impulsion-énergie du champ électromagnétique. Les deux termes suivants, dépendant du 15e potentiel ($\gamma_{00} = -\xi^2$), n'ont jamais reçu d'interprétation; il devient alors évident en se reportant à la relation (2.3) que ces termes représentent le tenseur impulsion-énergie (sans terme de masse, $m = 0$) du champ mésonique scalaire.

En posant $\varphi = \sqrt{3/2\chi}\,\mathrm{Log}\,\xi$, (3.2) s'écrit

$$\hat{S}^*_{ij} = \chi\tau'^*_{ij} + \chi\left(\partial_i\varphi\partial_j\varphi - \frac{1}{2}g^*_{ij}g^{*kl}\partial_k\varphi\,\partial_l\varphi\right). \tag{3.3}$$

Le 15e potentiel s'interprète à l'aide du champ mésonique scalaire ([6]). Ainsi, dans V_5, les champs : gravitationnel, électromagnétique et mésonique scalaire, émanent d'une même structure géométrique.

Les équations (3.3) peuvent être complétées par un terme de masse. Rappelons que les équations du cas unitaire intérieur doivent s'écrire ([4]) :

$$S_{\alpha\beta} = \theta_{\alpha\beta} \equiv r v_\alpha v_\beta - k\gamma_{\alpha\beta}. \tag{3.4}$$

Le terme additif $-k\gamma_{\alpha\beta}$ permet d'établir le principe des géodésiques en métriques conformes de V_5 et V_4, ce terme peut être fusionné avec le terme de masse du champ mésonique scalaire. En termes de métrique conforme de V_4, les quinze équations s'écrivent

$$\hat{S}^*_{ij} = \chi\rho u^*_i u^*_j + \chi\tau^*_{ij} + \chi\left[\partial_i\varphi\,\partial_j\varphi - \frac{1}{2} g^*_{ij} g^{*pq}\,\partial_p\varphi\,\partial_q\varphi + \varkappa g^*_{ij}\right], \tag{3.5}$$

$$\overset{*}{\nabla}_i \overset{*}{H}{}^i{}_j = 4\pi\mu u^*_j. \tag{3.6}$$

$$\overset{*}{\Delta}(\mathrm{Log}\,\xi) = \chi\rho\,\frac{h^2 + \dfrac{\Phi^2\xi^3}{3}}{h^2 + \Phi^2\xi^3} - \chi \overset{*}{H}_{ij}\overset{*}{F}{}^{ij} + \frac{2}{3}\chi\varkappa. \tag{3.7}$$

Les équations (3.5) sont les dix équations relativistes aux seconds membres desquelles figurent additivement les tenseurs impulsion-énergie des trois champs : gravitationnel, électromagnétique, mésonique. Les équations (3.6) sont celles de Maxwell; la 15e équation (3.7), dont la complexité est due à l'unification des trois champs (champs dont les contributions interviennent additivement au second membre) doit être substituée à l'équation de Klein-Gordon dans le cadre de la théorie pentadimensionnelle ([5]).

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) N. N. BOGOLIOUBOV et D. V. CHIRKOV, *Introduction à la théorie quantique des champs*, Dunod, Paris, 1960, p. 23.

(2) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, dont nous prenons les notations.

(3) Mme HENNEQUIN, *Thèse*, Paris, 1956; Y. THIRY, *Les théories relativistes de la gravitation* (Royaumont), C. N. R. S., Paris, 1962.

(4) P. PIGEAUD, *Contribution à l'étude des approximations en théorie unitaire pentadimensionnelle de Jordan-Thiry* (*Thèse*, Paris, 1962).

(5) L. DE BROGLIE, *J. Phys. Rad.*, 8e série, 8, 1927, p. 65.

(6) Le 15e potentiel doit pouvoir s'interpréter différemment suivant les schémas étudiés : il paraît en effet absurde de voir une contribution du champ mésonique dans l'étude du problème des deux corps en Mécanique céleste ([4]).

(*Faculté des Sciences, Dijon.*)

MAGNÉTISME. — *Effet du réarrangement ionique sur les propriétés des monocristaux de ferrite de nickel.* Note (*) de MM. **Helmy Makram** et **Ramanatham Krishnan**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une précédente publication (1), nous avons décrit une méthode de préparation de monocristaux de ferrite de nickel; nous la rappellerons brièvement.

Un mélange d'oxydes ayant comme composition : PbF_2, 38,08; PbO, 28,6; NiO, 16,66; Fe_2O_3, 16,66 exprimé en pour-cent moléculaire est mis en fusion à une température proche de 1 220°C. Cette température est maintenue pendant 3 h, puis le refroidissement est effectué à raison de 3°C/h jusqu'à 900°C. Le creuset est alors retiré du four et les cristaux triés. La plupart des monocristaux se trouvent au fond du creuset. Nous avons obtenu ainsi un rendement de 27 %. Ces monocristaux, dont les plus gros ont des dimensions atteignant 10 mm, ont des faces très bien développées et une raie de résonance de 15 Oe. Cette faible valeur s'explique par le fait que, d'une part, les monocristaux avaient une composition très proche de la stœchiométrie $Ni_{0,99}\,Fe_{2,01}\,O_4$, et que d'autre part, les matières premières utilisées étaient très pures et surtout exemptes de cobalt.

Différentes raisons nous ont amenés à penser que la valeur de 15 Oe pouvait encore être diminuée. En effet, en dehors de la stœchiométrie et de la pureté des matières premières, d'autres facteurs peuvent modifier la largeur de la raie de résonance : l'état cristallin, les tensions internes et l'arrangement ionique.

Les études aux rayons X et en microscopie nous ont montré que l'état cristallin ne pouvait être amélioré. Il restait à étudier l'effet des tensions internes et de l'arrangement ionique, ce qui fait l'objet de cette Note.

Après avoir mis les monocristaux sous une forme sphérique et les avoir polis afin de pouvoir effectuer la mesure de ΔH (à la fréquence de 9 080 MHz), les sphères utilisées pour les mesures ont été portées à 950°C et maintenues à cette température pendant 3 à 4 h, puis refroidies jusqu'à 200°C à une vitesse de 100 à 150°C/h, dans une atmosphère d'argon très pur. Ce traitement, intéressant une vingtaine de sphères, a été répété plusieurs fois pour trouver la limite de son effet.

Le tableau I rend compte des résultats obtenus. Il apparaît que la largeur de la raie est fortement réduite et l'on n'observe aucune diminution de ΔH après le second traitement.

Afin de déterminer les effets des tensions internes provenant, soit des chocs thermiques, soit de la préparation des sphères et de leur polissage, quelques sphères provenant des échantillons ayant subi les traitements indiqués ci-dessus, ont été trempés à 700°C. La largeur de la raie n'a

TABLEAU I.

N° échantillon.	Axe cristallin.	Largeur de la raie ΔH (Oe). Avant le traitement.	Après le 1er traitement.	Après le 2e traitement.	Après le 3e traitement.
1	111	30	21	18	18
	100	28	17	12	12
2	111	33	30	20	20
	100	23	15	11	11
3	111	26	20	18	18
	100	18	12	10	10
4	111	26	22	20	20
	100	18	10	9	9

subi aucune augmentation (tableaux II et III). L'action des tensions dans notre procédé de préparation est donc négligeable.

TABLEAU II.

N° échantillon.	Axe cristallin.	Largeur de la raie ΔH (Oe). Après 3e traitement.	Après la trempe à 700° C.
1	111	18	18
	100	12	12
2	111	20	20
	100	12	12
3	111	20	20
	100	12	12

TABLEAU III.

N° échantillon.	Axe cristallin.	Largeur de la raie ΔH (Oe). Avant repolissage.	Après repolissage.	Après traitement.
1	111	18	18	18
	100	12	12	12
2	111	16	16	16
	100	10	11	10
3	111	20	22	20
	100	12	12	12

Les résultats de cette étude nous permettent d'émettre l'hypothèse que des ions Ni^{2+} pourraient être captés dans les sites tétraédriques au cours de la formation des monocristaux. Cette hypothèse est d'ailleurs étayée par le fait que lorsque les ions Ni^{2+} se trouvent dans les sites tétraédriques, leurs niveaux d'énergies se trouvent modifiés par les interactions avec le champ cristallin. Ceci peut contribuer à l'élargissement de la raie de résonance par le phénomène de relaxation ([2]). D'ailleurs, plusieurs auteurs [([3]), ([4])] ont utilisé cette hypothèse pour expliquer les anomalies observées dans les valeurs du moment magnétique et de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline.

Nous ajouterons que la formation de FeO était pratiquement négligeable, car un recuit prolongé dans l'oxygène pur n'a pas modifié la valeur de ΔH. Seule donc peut être retenue l'action du réarrangement ionique.

Cette étude nous a ainsi conduits à l'obtention de monocristaux de ferrites de nickel ayant des valeurs de ΔH très faibles, plus faibles que celles qui ont été publiées jusqu'ici.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) H. MAKRAM et R. KRISHNAN, *J. Phys. Rad.*, 23, n° 12, 1962, p. 1000.
(2) R. L. WHITE, *Phys. Rev. Lett.*, 2, n° 11, 1959, p. 465.
(3) E. W. GORTER, *Phil. Res. Repts*, 9, n° 5, 1954, p. 931.
(4) W. P. WOLF, *Phys. Rev.*, 108, n° 5, 1957, p. 1152.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Étude théorique de l'amplitude du palier de tension minimale dans les triodes à gaz.* Note (*) de M. **Pham Huu Hiep**, transmise par M. Charles Camichel.

Il a été mis en évidence au Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse un phénomène caractéristique dans le fonctionnement des thyratrons ([1]), à savoir que ceux-ci, en régime de commutation, admettent entre anode et cathode un palier de tension minimale d'arc, faisant suite à l'amorçage du thyratron et dans certaines conditions de paramètres du circuit.

Nous donnons ci-après une étude théorique sur l'existence de ce phénomène particulier et dans une première partie, nous déterminons l'allure de la variation des courbes de l'amplitude du palier en fonction de différents paramètres.

Pour mémoire, sur la figure 1 est représenté le circuit d'étude de base.

Les variations de l'amplitude du palier de tension minimale d'arc en fonction des principaux paramètres dans le cas type du thyratron 2 D 21, sont représentées sur les figures 2, ces résultats expérimentaux se retrouvant pour tous les autres types de thyratrons étudiés, tels le 5696 et le EC 50.

L'existence d'un tel palier peut s'expliquer de la façon suivante : à la fin de l'amorçage du thyratron, il se forme à l'intérieur du tube un état de plasma où ions et électrons forment un ensemble électriquement neutre. La densité de courant statistique d'électrons J_e pouvant être débitée par ce plasma est

$$J_e = \frac{1}{4} \frac{Q_{+0}}{V_t} \bar{v},$$

Q_{+0}, quantité totale d'ions formés lors de l'amorçage; V_t, volume du plasma; v, vitesse quadratique moyenne des électrons.

L'anode immergée dans ce plasma, de différence de potentiel négative V_r par rapport à celui-ci, recueille un courant électronique égal à

$$I_a = S_a J_e \varepsilon^{-\frac{eV_r}{kT}}$$

S_a, surface de l'anode en contact avec le plasma; T, température thermodynamique des électrons du plasma.

A titre d'indication, le courant théorique maximal pouvant être fourni à l'anode en fin d'amorçage par le plasma interne du tube dans le cas du 2 D 21 et pour les conditions suivantes :

$$E = 300\ \text{V}, \qquad R_2 = 100\ \Omega \qquad \text{et} \qquad R_1 = 100\ \text{k}\Omega$$

est

$$I_a = S_a J_e \simeq 130\ \text{mA} \qquad (Q_{+0}\ \text{calc} = 6.10^{-9}\ \text{Cb},\ T = 10^{4}\ {}^\circ\text{K})$$

alors que le circuit extérieur impose un courant égal à 3 mA, d'où l'existence

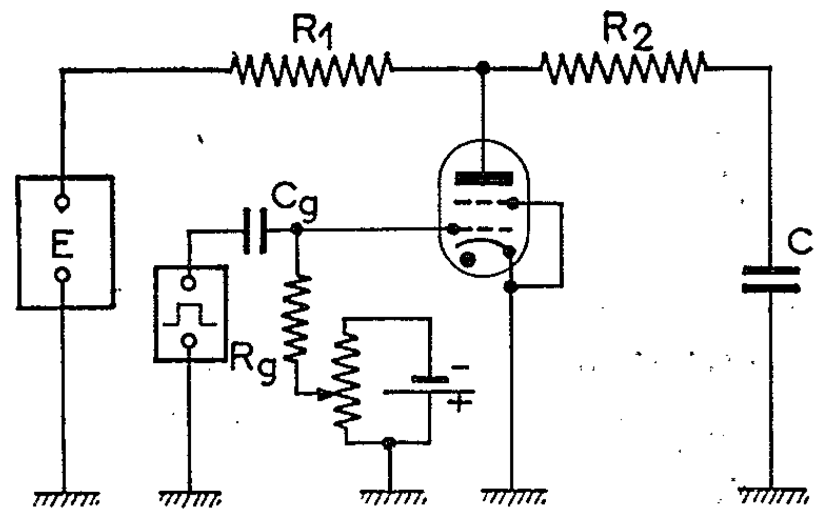
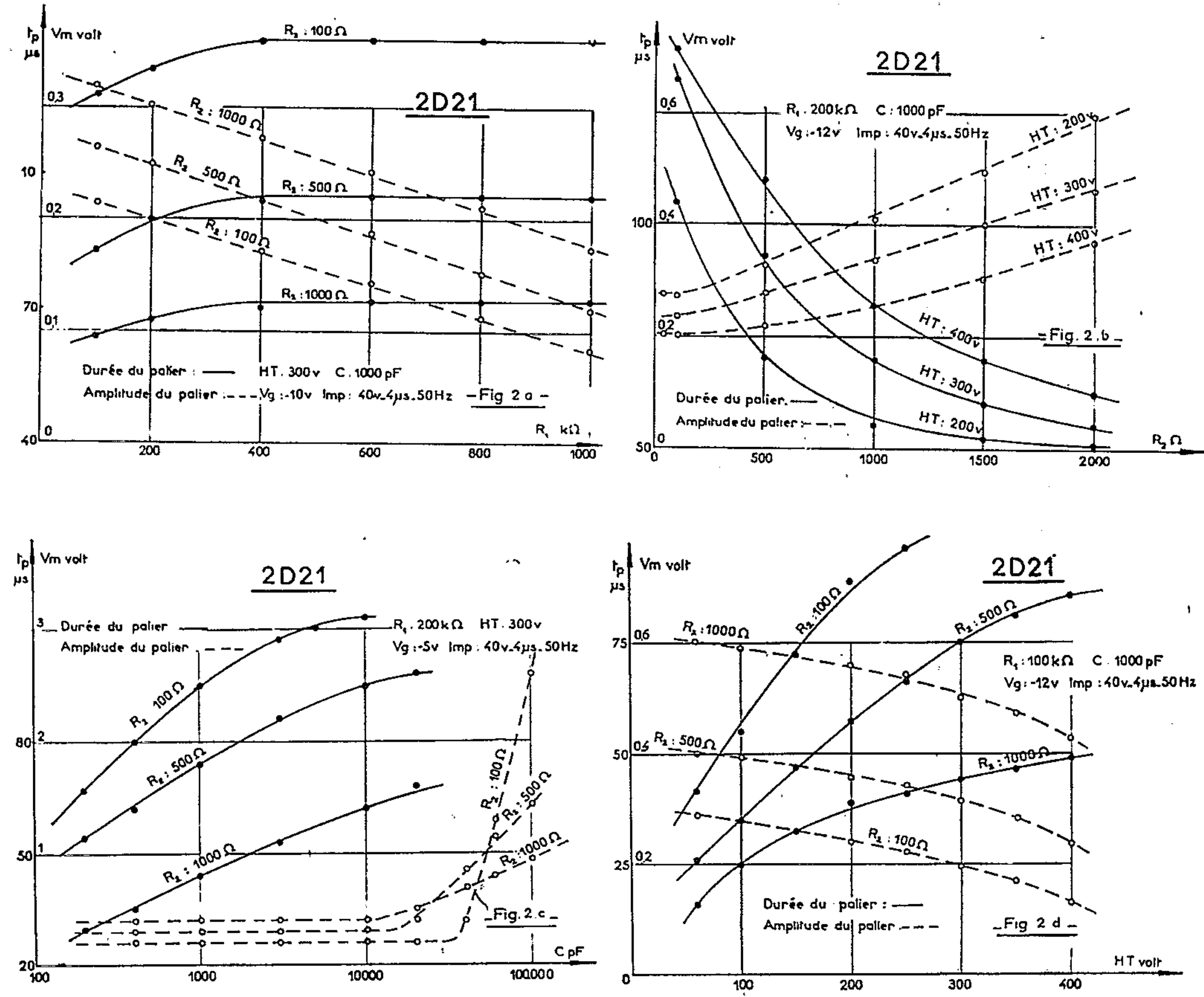

R1
R2
E
Cg
Rg
C
-
+

Fig. 1.


tp μs
Vm volt
R_2 : 100 Ω
2D21
R_2 : 1000 Ω
R_2 500 Ω
R_2 : 500 Ω
R_2 : 100 Ω
R_2 : 1000 Ω
0,3
0,2
0,1
0
10
70
40
Durée du palier : ——   HT. 300 v   C. 1000 pF
Amplitude du palier : - - - Vg : -10 v   Imp : 40 v-4 μs. 50 Hz   – Fig 2 a –
R_1 kΩ
200
400
600
800
1000
tp μs
Vm volt
2D21
R_1 . 200 kΩ   C : 1000 pF
Vg : -12 v   Imp : 40 v. 4 μs. 50 Hz
HT : 200 v
HT : 300 v
HT : 400 v
HT : 400 v
HT : 300 v
HT : 200 v
– Fig. 2. b –
0,6
0,4
0,2
0
100
50
Durée du palier. ——
Amplitude du palier : - - -
R_2 Ω
0
500
1000
1500
2000
tp μs
Vm volt
2D21
Durée du palier ——
Amplitude du palier - - -
R_1 . 200 kΩ   HT. 300 v
Vg : -5 v   Imp : 40 v. 4 μs. 50 Hz
R_2 100 Ω
R_2 : 500 Ω
R_2 : 1000 Ω
R_2 : 100 Ω
R_2 : 500 Ω
R_2 : 1000 Ω
– Fig. 2. c –
3
2
1
80
50
20
C pF
100
1000
10000
100000
tp μs
Vm volt
2D21
R_2 : 1000 Ω
R_2 : 100 Ω
R_2 : 500 Ω
R_2 : 500 Ω
R_2 : 1000 Ω
R_2 : 100 Ω
R_1 : 100 kΩ   C . 1000 pF
Vg : -12 v   Imp : 40 v. 4 μs. 50 Hz
Durée du palier : ——
Amplitude du palier - - -
– Fig 2 d –
0,6
0,4
0,2
75
50
25
0
HT volt
100
200
300
400

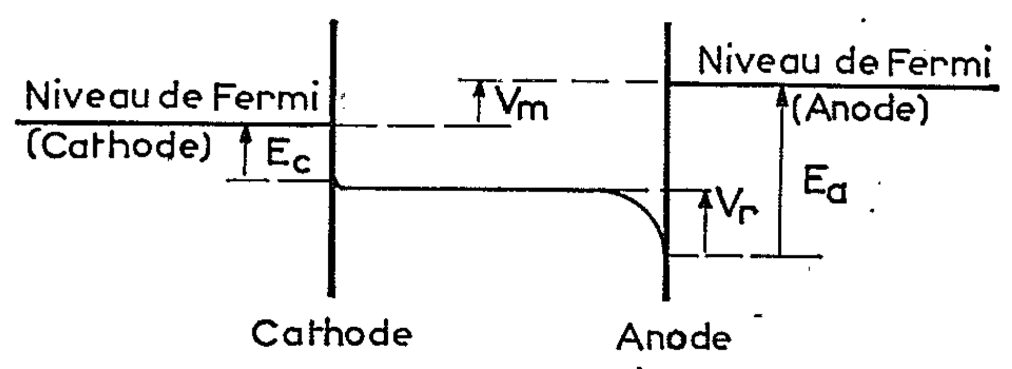

Niveau de Fermi
(Cathode)
E_c
V_m
Niveau de Fermi
(Anode)
V_r
E_a
Cathode
Anode

Fig. 3.

d'un potentiel anodique négatif par rapport au plasma durant un certain laps de temps.

L'allure générale de la répartition du potentiel entre cathode et anode peut être représentée comme indiqué sur la figure 3.

Le potentiel anodique V_r par rapport au plasma est égal à

$$V_r = (E_a - E_c) - V_m = V_c - V_m.$$

V_c étant la différence de potentiel entre anode et cathode du thyratron, différence de potentiel qui est en général négative dans le sens anode-cathode, par suite du potentiel de sortie E_c de la cathode en général plus faible que celui E_a de l'anode (en supposant un potentiel cathodique pratiquement nul par rapport à celui du plasma) et V_m étant la tension mesurée entre anode et cathode.

Dans ces conditions, le courant électronique recueilli sur l'anode (en notant que c'est la grille-écran dans les structures tétrodes qui collecte presque tout le courant à cause d'une plus grande surface en contact avec le plasma) est égal à

$$I_a = S_a J_e \varepsilon^{-\frac{e(V_c - V_m)}{kT}}.$$

Par approximation sur le terme exponentiel qui est de faible valeur :

$$I_a \simeq S_a J_e \frac{1}{1 + \frac{e(V_c - V_m)}{kT}}.$$

D'où, on peut écrire

$$I_a \simeq B Q_{+0} \frac{1}{D - V_m} \qquad \text{ou} \qquad V_m \simeq D - B \frac{Q_{+0}}{I_a},$$

B et D étant des coefficients constants, dépendant du type de thyratron.

Connaissant Q_{+0} (pour le 2 D 21, nous avons trouvé

$$Q_{+0} = \frac{2,8.10^{-3}(E^2 - V_i^2)}{R_2},$$

avec K, coefficient exponentiel de montée du courant cathodique à l'amorçage et V_i, tension d'ionisation) et comme

$$I_a \simeq \frac{E}{R_1},$$

la relation précédente permet de prévoir la variation de l'amplitude V_m du palier en fonction de E, R_1, R_2 et C, et qui se révèle d'une bonne concordance avec les résultats expérimentaux obtenus.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) J. LAGASSE, R. LACOSTE et G. GIRALT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 412.

(*Laboratoire de Génie Électrique de l'Université de Toulouse, 2, rue Camichel, Toulouse.*)

RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE. — *Comportement d'un système de spins électroniques en présence d'un champ de radiofréquence fort.* Note (*) de Mlle **Geneviève Lhôte**, MM. **Jean-Loup Motchane** et **Jean-Gérard Théobald**, transmise par M. Louis Néel.

On montre expérimentalement que le concept (introduit par Redfield) de température de spin dans le système tournant permet d'interpréter des expériences de saturation en résonance électronique.

On se propose d'étudier le comportement d'un système de spins (solution de sodium dans NH_3, charbons) placé dans un champ magnétique fort uniforme et constant H_0 et soumis à un champ H_1 tournant à la vitesse angulaire ω, perpendiculaire à H_0, d'intensité suffisante pour que l'absorption soit complètement saturée.

Diverses expériences préliminaires ont d'abord été faites. Une expérience de *mémoire de phase* (1) (à champ H_1 faible) a permis de déterminer la paramètre t_2 qui intervient dans les équations de Bloch. La figure 1 montre le

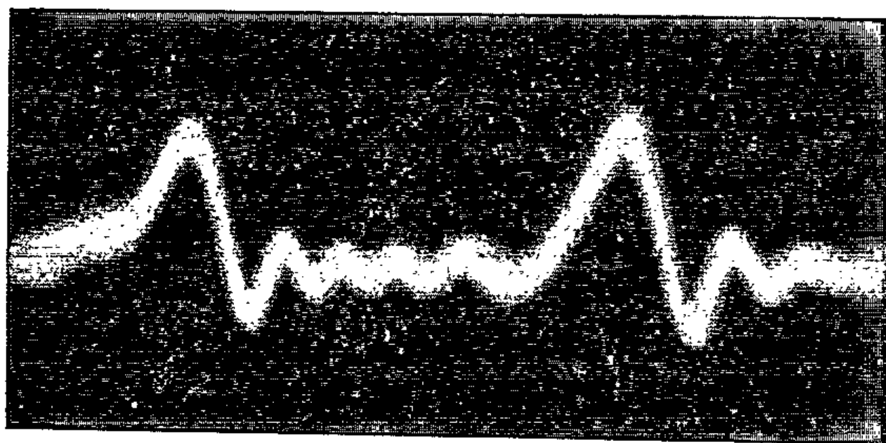


Fig. 1.

signal d'absorption obtenu pour une solution 0,1 molaire de sodium dans l'ammoniac à la température ordinaire. Cette solution a été préparée par M. Herlem à l'École Supérieure de Physique et Chimie. On a trouvé $t_2 = 0{,}15.10^{-5}$ s, valeur en accord avec celle déduite de la largeur de raie à champ H_1 faible, le champ H_0 étant modulé à une fréquence de 0,5 MHz. Avec une expérience de *passage adiabatique* (2) à champ H_1 fort (0,35 gauss), on a déterminé t_1 pour le même échantillon ($t_1 = t_2 = 0{,}15.10^{-5}$ s). Une expérience de *résonance dans le référentiel tournant* (3) a montré que le moment magnétique résultant des spins électroniques était bien aligné le long du champ efficace, lorsque le champ H_1 est fort, et a servi à mesurer le champ H_1 avec précision.

On a cherché à refaire en résonance paramagnétique électronique des expériences semblables à celles faites par Solomon (4) en résonance nucléaire

et basées sur l'hypothèse de l'existence d'une température de spin dans le référentiel tournant. Si l'on applique un champ de modulation $\delta(t) = H_m \sin \Omega t$ parallèlement à H_0 avec Ωt_2, $\Omega t_1 > 1$; $\Omega < \gamma H_1$ et $H_m/H_1 \ll 1$, le signal de dispersion s'écrit

$$S = \text{Cte} + S_1 \sin \Omega t + S_2 \cos 2 \Omega t,$$

S_1 est la composante du signal en phase avec le champ de modulation telle qu'on l'obtient dans un détecteur de phase. S_2 est le deuxième harmonique du signal de dispersion. S_1 et S_2 sont respectivement donnés par les relations

$$S_1(\Delta) = -\frac{H_m \Delta}{\Delta^2 + H_1^2 + H_L^2} M_{y\,\text{éq.}}(\Delta),$$

$$S_2(\Delta) = \frac{1}{4}\left(\frac{H_m}{H_1}\right)^2 H_1^2 \frac{2\Delta^2 - (H_1^2 + H_L^2)}{(\Delta^2 + H_1^2 + H_L^2)^2} M_{y\,\text{éq.}}(\Delta).$$

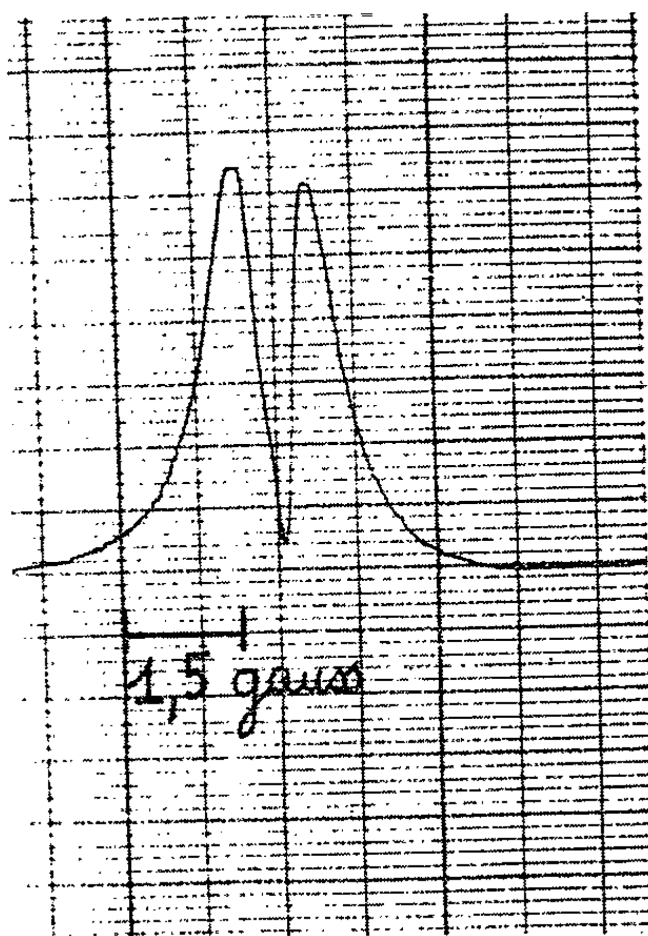


Fig. 2.

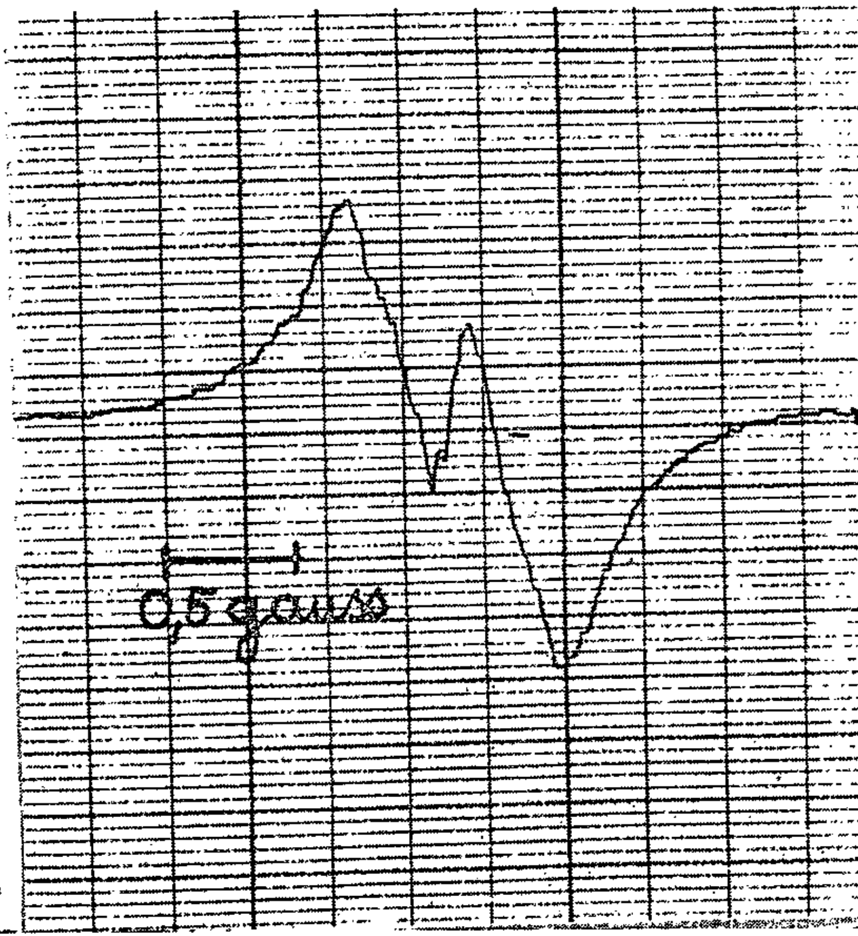


Fig. 3.

Dans ces équations $\Delta = H_0 - (\omega/\gamma)$ est l'écart à la résonance, H_L est le « champ local » défini dans le référentiel tournant, $M_{y\,\text{éq.}}$ est la valeur d'équilibre de la composante de l'aimantation suivant H_1 lorsqu'on applique à l'échantillon un champ de radiofréquence intense.

La figure 2 montre le signal S_1 obtenu avec le même échantillon que précédemment ($\Omega/2\pi = 0{,}35$ MHz, $H_1 = 0{,}46$ gauss). La figure 3 montre le signal S_2 ($\Omega/2\pi = 0{,}35$ MHz, $H_1 = 0{,}27$ gauss).

Le signal S_2 s'annule pour $(\Delta_{S_2})^2 = 1/2\,(H_1^2 + H_L^2)$ et ceci indépendamment du processus de relaxation, comme l'a fait remarquer Solomon. En appliquant cette relation à l'échantillon précédent, on a trouvé $H_L = 0$ à la précision des mesures, ce qui est normal pour un liquide paramagnétique.

En supposant l'existence de certains processus de relaxation spin-réseau des noyaux, Solomon a trouvé

$$M_{y\,\text{éq.}} = \frac{H_1 \Delta}{\Delta^2 + \left(\frac{t_1}{t_2}\right) H_1^2 + \alpha H_L^2} M_0,$$

où M_0 est l'aimantation statique dans le champ H_0 et α un coefficient qui dépend des processus de relaxation. On suppose ici que l'aimantation d'équilibre $M_{y\,\text{éq.}}$ des spins électroniques est donnée par la relation ci-dessus, où le coefficient α est à déterminer. Dans ces conditions, S_1 est maximal si

$$(\Delta_{S_1})^4 = (H_1^2 + H_L^2)\left(\frac{t_1}{t_2} H_1^2 + \alpha H_L^2\right).$$

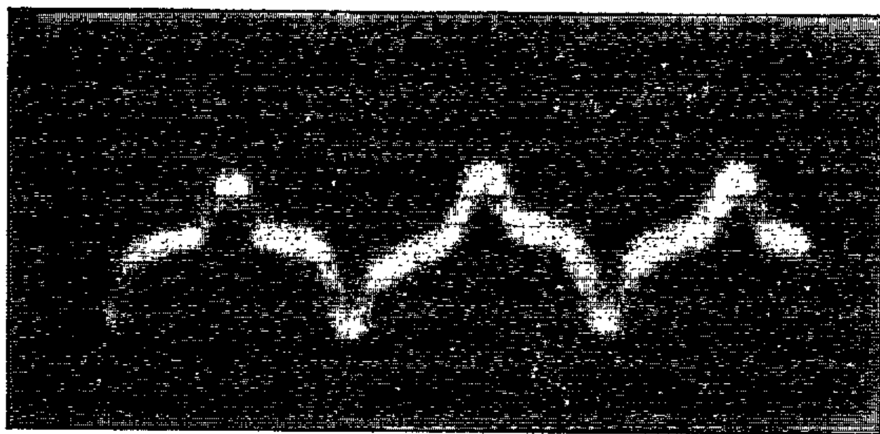


Fig. 4.

Cette relation permet éventuellement de déterminer α. Si $H_L = 0$, on trouve $(\Delta_{S_1})^4 = H_1^4\,(t_1/t_2)$. Dans le cas des liquides ($H_L = 0$), une relation identique a été démontrée par Hubbard et Rowland ([5]) à partir des équations de Bloch. Nous l'avons vérifiée dans le cas du sodium dissous dans l'ammoniac. Dans ce cas : $t_1 = t_2$ et $(\Delta_{S_1}) = H_1$.

Des expériences semblables ont été entreprises sur des charbons. Une expérience de passage adiabatique a été réalisée. La figure 4 montre le signal obtenu avec un charbon de largeur de raie 0,7 gauss à une fréquence de 2,4 MHz.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

([1]) R. GABILLARD, *Thèse*, Paris, 1952; *Rev. Soc.*, n° 3319, 1952, p. 307.
([2]) A. ABRAGAM, *Principes du magnétisme nucléaire*, Dunod, Paris, 1961.
([3]) A. REDFIELD, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1787.
([4]) I. SOLOMON et J. EZRATTY, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 78.
([5]) P. S. HUBBARD et T. J. ROWLAND, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 1275.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences de Besançon.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Vitesse de rotation d'une couche cylindrique de plasma dans une configuration à champs croisés.* Note (*) de M. **Michele Fumelli**, présentée par M. Francis Perrin.

Les forces électrodynamiques qui agissent sur une couche cylindrique de plasma tournante dans une configuration à champs croisés en présence de gaz neutre, compensent la dissipation d'énergie, due aux collisions ion-neutre, sur les parois aux bords de la couche. On en déduit une relation entre la vitesse de rotation de la couche à l'état stationnaire et certains paramètres tels que la valeur du champ magnétique, la densité du gaz neutre et du plasma, le courant qui traverse la couche.

Dans certains types de décharge à champs croisés (décharges à électrons oscillants, magnétrons) une couche cylindrique de plasma est mise en rotation sous l'action combinée d'un champ électrique radial et d'un champ magnétique axial. Cette rotation a été étudiée expérimentalement sur une colonne de plasma d'hydrogène réalisée dans les laboratoires du Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses [(1), (2)]. Le présent travail a été fait pour expliquer les résultats des observations expérimentales.

A l'état stationnaire la force électrodynamique azimutale, qui sollicite la couche due à l'interaction d'un courant radial avec le champ magnétique, compense la force de freinage due à la viscosité sur les parois matérielles aux bords de la couche. En présence de gaz neutre, les collisions ion-neutre sont à l'origine de cette dissipation d'énergie. Les ions, confinés par le champ magnétique et en rotation avec la vitesse de dérive du plasma perdent par collision avec les atomes neutres une partie de leur moment azimutal. Les neutres cèdent directement aux parois, pourvu que la pression soit suffisamment faible, la quantité de mouvement acquise à la suite de la collision.

Si un ion de masse m_i, ayant la vitesse de dérive V_θ cède en moyenne la quantité $\gamma m_i V_\theta$ de moment azimutal, la force de freinage qu'il subit sera le produit de cette quantité par la fréquence de collision. Sur une couche d'épaisseur ΔR, rayon R et longueur L, la force globale de freinage est

$$F_{\text{freinage}} = 2\pi\gamma L R n_i m_i n_0 \sigma V_\theta^2 \Delta R,$$

où n_i et n_0 indiquent respectivement le nombre des ions et des atomes neutres par unité de volume et σ la section efficace de collision.

Si B_z est la valeur du champ magnétique la force électrodynamique exercée sur la couche par un courant radial I_r est

$$F_{\text{motrice}} = I_r B_z \Delta R;$$

par la relation d'équilibre, on obtient

$$V_\theta = \sqrt{\frac{I_r B_z}{\gamma m_i n_0 n_i \sigma 2\pi R L}}$$

qui donne la vitesse de rotation de la masse du plasma à l'état stationnaire.

Les types de collisions à prendre en considération dans la plupart des cas pratiques sont l'échange de charge et la collision élastique. Selon le gaz employé et les énergies en jeu, l'un ou l'autre de ces deux mécanismes peut devenir prédominant. La valeur propre de σ à mettre dans la formule sera donc choisie en conséquence. γ qui représente la fraction de la quantité de mouvement perdu dans la collision est égale à 1 dans le cas des collisions d'échange de charge et à environ 1/2 dans le cas des collisions élastiques.

La formule donnée peut expliquer les vitesses de rotation expérimentalement observées [2].

(*) Séance du 24 juin 1963.

[1] *Ve Conférence internationale sur les Phénomènes d'ionisation dans les gaz*, Munich, 1961, II, p. 2100.

[2] *VIe Conférence internationale sur les Phénomènes d'ionisation dans les gaz*, Paris, 1963, Communication no V-*c*-12.

(C. E. N., Fontenay-aux-Roses, Seine-et-Oise.)

OPTIQUE. — *Détermination des indices de réfraction par des méthodes de réfraction limite. Cas de la transmission à travers des milieux absorbants.* Note (*) de Mlle **Janine Dayet** et Mme **Josette Vincent-Geisse**, présentée par M. Jean Lecomte.

Partant des formules rigoureuses, donnant l'intensité des radiations transmises à travers une couche mince absorbante, au voisinage de la réfraction limite, on examine les conditions, dans lesquelles il faut se placer, pour effectuer des mesures exactes d'indices de réfraction. On montre, en particulier, que la méthode ne s'étend, sans transformations profondes, qu'à des absorptions faibles.

Nous avions examiné, dans une Note précédente (1), la validité de la méthode de réflexion totale pour la détermination de l'indice de réfraction de corps absorbants. Nous appliquerons ici le même procédé à l'étude de la réfraction limite.

La méthode de la réfraction limite avait été proposée, depuis longtemps, dans l'infrarouge, pour la détermination des indices de réfraction (2). Le montage utilisé était celui du réfractomètre d'Abbe, car il se prête bien à une mesure ou à un enregistrement de l'énergie transmise en fonction de l'angle d'incidence. La méthode avait été ensuite reprise et améliorée [(3), (4)], mais on pointait toujours l'angle, pour lequel la variation d'indice se montrait la plus rapide, c'est-à-dire le point d'inflexion de la courbe reliant l'énergie transmise à l'angle d'incidence. Or, lorsque le corps n'est plus parfaitement transparent, on observe une déformation de la courbe, et un déplacement progressif du point d'inflexion, par rapport à celui où l'énergie transmise peut être considérée comme nulle. D'autres auteurs, d'ailleurs, employant la même méthode (5) pointaient, au contraire, l'angle pour lequel l'énergie transmise devenait inférieure au minimum décelable.

Entre temps, des mesures, effectuées sur l'eau par un autre procédé (6), donnaient des résultats un peu différents de ceux obtenus antérieurement au moyen du réfractomètre d'Abbe (3). La différence, nulle dans les régions de transparence, devenait supérieure aux erreurs expérimentales dans les régions d'absorption, et augmentait systématiquement avec l'absorption.

Nous avons donc repris le problème à la base, et partant des équations données par la théorie électromagnétique, calculé l'intensité transmise par une lame absorbante, plongée dans un milieu transparent d'indice plus élevé. C'est le résultat de ces calculs que nous exposerons ici.

Calcul de l'intensité transmise. — Considérons une couche d'épaisseur s et d'indice complexe $n_2 - i\varkappa_2$ plongée dans un milieu transparent indéfini d'indice n_1 (*fig.* 1). Une onde plane polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, et de longeur d'onde λ dans le vide, tombe, sous un angle d'incidence θ, sur la première surface de séparation. L'intensité transmise

dans le dernier milieu est donnée par la formule

$$\mathrm{T} = \frac{|\mathrm{T}_1|^2 \exp\left(-\dfrac{4\pi s}{\lambda}\,\dfrac{\varkappa_2 \mathrm{U} + n_2 \mathrm{V}}{\mathrm{U}^2 + \mathrm{V}^2}\right)}{1 - \mathrm{R}_1^2 \exp\left(-\dfrac{8\pi s}{\lambda}\,\dfrac{\varkappa_2 \mathrm{U} + n_2 \mathrm{V}}{\mathrm{U}^2 + \mathrm{V}^2}\right)},$$

avec

$$\mathrm{U} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\mathrm{X} + \sqrt{\mathrm{X}^2 + \mathrm{Y}^2}\right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\mathrm{V} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\mathrm{X}^2 + \mathrm{Y}^2} - \mathrm{X}\right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\mathrm{X} = 1 - \frac{n_2^2 - \varkappa_2^2}{(n_2^2 + \varkappa_2^2)^2}\sin^2\theta,$$

$$\mathrm{Y} = \frac{2\varkappa_2 n_2}{(n_2^2 + \varkappa_2^2)^2}\sin^2\theta,$$

T_1 et R_1 représentent respectivement les facteurs de transmission et réflexion à la première intersurface;

$$\mathrm{T}_1 = \frac{4p(a + ib)}{(p + a)^2 + b^2}.$$

Les expressions de R_1 et des grandeurs a b et p ont été fournies dans une Note précédente [1]. Ce calcul suppose qu'il n'existe pas de cohérence de phase entre les ondes, successivement réfléchies à l'intérieur de la lame, et que celle-ci est assez épaisse pour qu'il n'y ait pas lieu de tenir compte de l'onde évanescente.

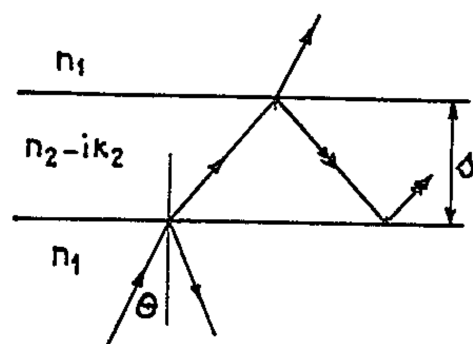


Fig. 1.

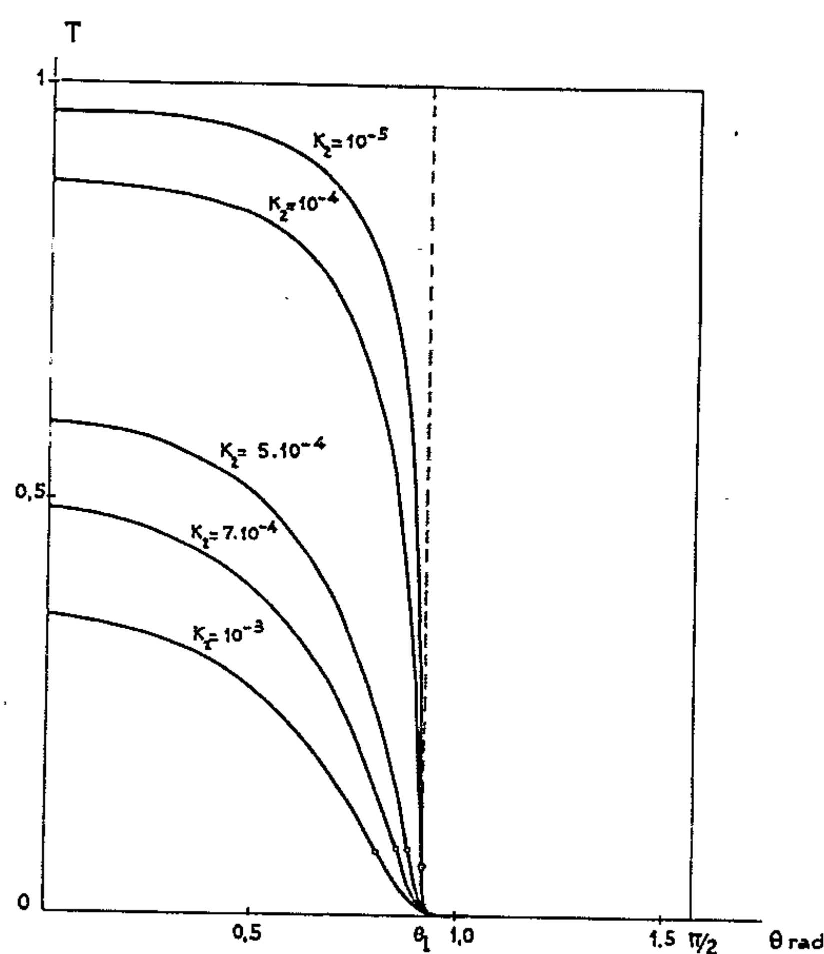


Fig. 2.

Fig. 2. — Transmission T (θ) pour $n_2/n_1 = 0{,}8$, $4\pi s/\lambda = 1000$ et différentes valeurs de $\varkappa_2$, le cercle marque la position du point d'inflexion.

L'étude de la variation de la fonction T (θ), par des procédés analytiques, serait très difficile. Nous avons donc fait calculer, sur ordinateur électronique, les courbes de transmission T (θ) pour différentes valeurs de n_2, $\varkappa_2$ et s. Nous donnons ici (*fig.* 2) un réseau de courbes correspondant à des valeurs fixes de n_2/n_1 et $4\pi s/\lambda$. Sur chacune d'entre elles, un cercle montre la position du point d'inflexion. Nous voyons immédiatement que l'angle d'incidence, auquel il correspond, peut être très éloigné de l'angle limite θ_l et que, contrairement à ce qui se passait dans l'observation de l'intensité réfléchie [1], la différence possède toujours le même signe; il est facile d'en

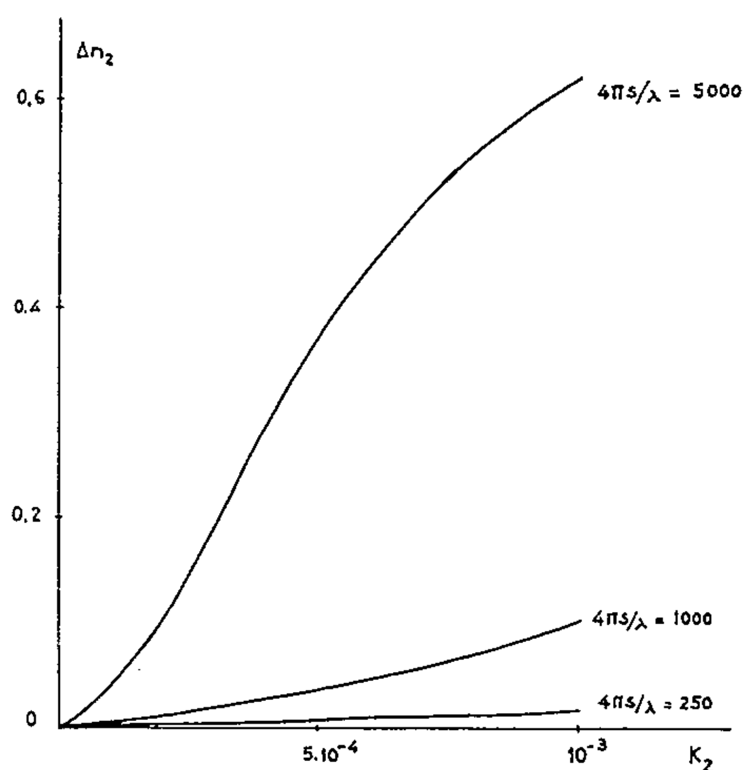


Fig. 3.

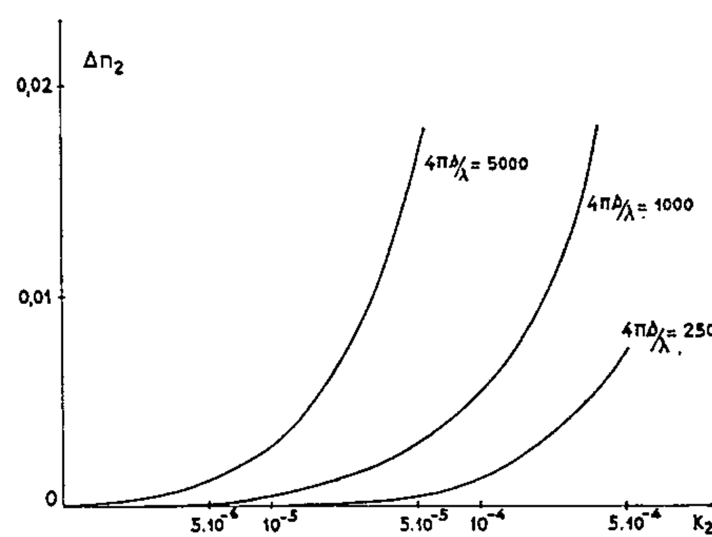


Fig. 4.

Fig. 3. — Variation de l'erreur Δn_2 en fonction de $\varkappa_2$, pour $n_2/n_1 = 0{,}8$ et différentes épaisseurs (absorptions moyennes).

Fig. 4. — Variation de l'erreur Δn_2 en fonction de $\varkappa_2$, pour $n_2/n_1 = 0{,}8$ et différentes épaisseurs (absorptions faibles).

comprendre la raison. Le problème précis, que nous nous sommes posé, en effet, comprend non seulement la transmission à travers la surface de séparation, mais aussi la transmission à travers la couche absorbante, et, dès que $\varkappa_2$ n'est plus très petit, ce dernier facteur se montre prépondérant.

Mesure de l'indice de réfraction n_2 par la méthode de la réfraction limite. — Dès que le coefficient d'absorption diffère de zéro, la méthode, qui consiste à repérer le point d'inflexion, devient systématiquement erronée, et ceci d'autant plus, que l'épaisseur de la couche est grande. Nous avons porté, sur la figure 3, l'erreur Δn_2 commise sur l'indice n_2 en prenant l'angle correspondant au point d'inflexion à la place de l'angle limite θ_l. Nous voyons que Δn_2 atteint rapidement des valeurs prohibitives, et que nous devons donc écarter cette méthode pour les valeurs correspondantes de $\varkappa_2$. Étant donné que l'erreur systématique acceptable sur n_2 ne dépasse pas 10^{-3}, nous avons cherché quelle était la valeur limite correspondante de $\varkappa_2$. La figure 4 montre que cette limite dépend évidemment de s et que, pour des épaisseurs moyennes comprises entre 30 et 200 μ, $\varkappa_2$ ne doit pas

dépasser 10^{-4} à 10^{-3}. *Les mesures d'indices faites dans ces conditions ne sont donc valables que pour des corps très peu absorbants.* Nous voyons, d'autre part, sur la figure 2, que la méthode, qui consisterait à repérer le point où l'énergie transmise tombe au-dessous d'un certain seuil, se montre meilleure que la précédente : elle est toutefois entachée également d'une erreur systématique.

Au moyen des résultats précédents, nous avons tenté d'expliquer les différences observées dans la mesure de l'indice de réfraction de l'eau, entre 1 et 2,5 μ, respectivement par la méthode du réfractomètre d'Abbe ([3]) et par la méthode interférentielle ([6]). Le cas de l'eau se prêtait bien à une telle vérification, car son indice d'absorption n'est pas négligeable dans cette région, et il avait été déterminé par ailleurs. La différence systématique observée, qui atteignait 3.10^{-2} à 2,5 μ, correspond exactement, compte tenu de l'incertitude expérimentale, à la différence Δn_2 relevée sur nos graphiques.

Conclusion. — L'étude précédente nous a permis de fixer avec précision la limite d'utilisation de la méthode de détermination d'indice par réfraction limite, quand le milieu de bas indice devient absorbant. *La méthode ne s'applique, sans précautions spéciales, qu'à des substances dont l'indice d'absorption reste très faible, telles que l'absorption dans la couche traversée se montre négligeable.* Au-delà il serait indispensable d'utiliser les résultats, fournis par les réseaux de courbes ci-dessus, pour corriger les valeurs mesurées et en déduire les valeurs vraies, mais la méthode perdrait alors une grande partie de son intérêt. De toutes façons, dès que le milieu étudié présente une légère absorption, les mesures d'indices par réflexion totale ([1]) se montrent beaucoup plus correctes et plus précises.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

([1]) J. Dayet et J. Vincent-Geisse, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 394.
([2]) B. Seegert, *Thèse*, Berlin, 1908.
([3]) J. Vincent-Geisse, *J. Phys. Rad.*, 8, 1948, p. 175.
([4]) J. Vincent-Geisse et J. Lecomte, *J. Phys. Rad.*, 11, 1959, p. 841.
([5]) J. H. Jaffe et V. Oppenheim, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 782.
([6]) J. Dayet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2905.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Département Infrarouge, Sorbonne, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par spectroscopie infrarouge des vibrations de valence* $\nu_{C\text{-halogène}}$ *pour différents halogénures de méthyle et de méthylène.* Note (*) de Mlles **Janine Jacob** et **Hélène Symvoulidou**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous donnons quelques résultats des mesures des fréquences de la vibration de valence ν_3 (C—X) des halogénures de méthyle et de valence symétrique ν_3 (C—X) et antisymétrique ν_9 (C—X) des halogénures de méthylène, à l'état pur et en solution dans différents solvants organiques polaires et non polaires.

L'effet de la dissolution, sur les différentes vibrations C—H des halogénures de méthyle et de méthylène a été examiné par différents auteurs [(1), (2), (3)], mais une étude d'ensemble des vibrations correspondant aux liaisons C-halogène dans ces halogénures n'avait pas encore été entreprise à notre connaissance.

Notre étude porte sur les vibrations de valence ν_3 (C—X, de type A_1, des composés CH_3X (X = F, Cl, Br, I), et les vibrations de valence symétrique ν_3 (C—X), de type A_1, et antisymétrique ν_9 (C—X, de type B_2, des composés CH_2X_2 (X = Cl, Br, I).

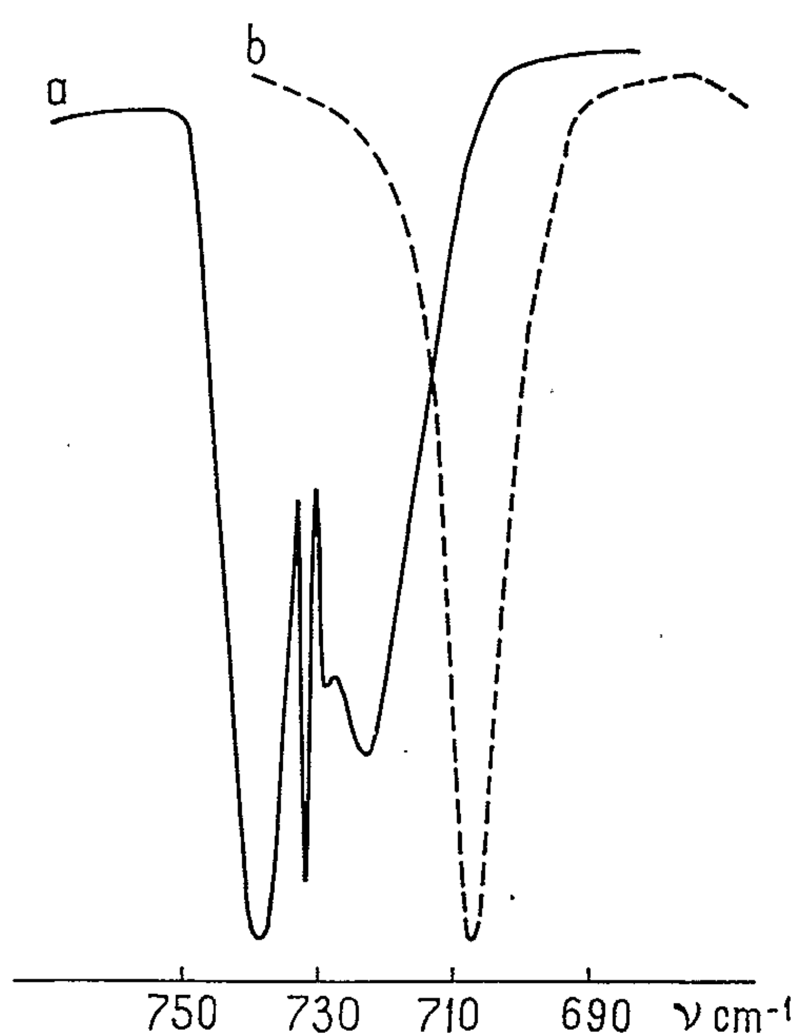
Tous les spectres ont été enregistrés à la fois pour ces corps purs, à l'état où ils se trouvaient à la température ordinaire (CH_3F, CH_3Cl, CH_3Br à l'état gazeux, CH_3I, CH_2Cl_2, CH_2Br_2, CH_2I_2 à l'état liquide) et en solution dans des solvants organiques polaires et non polaires (spectromètres Perkin-Elmer à simple ou double faisceau équipés avec un prisme de NaCl ou KBr, suivant la région étudiée). Les produits employés étaient des produits commerciaux, sauf CH_3F préparé au laboratoire à partir de CH_3KSO_4 et KF, $2H_2O$.

On a dissous les gaz dans les solvants par barbotage à une concentration convenable pour l'observation des bandes. La concentration des solutions de CH_3I, CH_2Cl_2, CH_2Br_2, CH_2I_2 dans les différents solvants, était de 0,02 en fractions molaires.

Pour les spectres à l'état gazeux, nous avons utilisé une cuve de 10 cm de longueur et, pour les liquides et les solutions, l'épaisseur était en général de 0,2 mm.

D'une manière générale, nous pouvons observer, au passage de l'état gazeux à l'état dissous, la disparition de la structure fine de vibration-rotation, comme l'ont signalé tous les auteurs qui se sont occupés des spectres des gaz en solution. La figure 1 donne l'exemple de la bande ν_3 de CH_3Cl à l'état gazeux et en solution dans le nitrométhane.

Notons que la bande ν_9 (valence antisymétrique) du CH_2Cl_2 est beaucoup plus intense que la bande ν_3 (valence symétrique), à l'état pur et en solution dans des solvants non polaires. Dans des solvants polaires (nitrométhane, cyclohexanone), la différence d'intensité entre les deux bandes diminue.



a. Bande ν_3 (C—Cl) de CH_3Cl à l'état gazeux.
b. Bande ν_3 (C—Cl) de CH_3Cl dissous dans le nitrométhane.

	CH_3F (cm⁻¹).		CH_3Cl (cm⁻¹).		CH_3Br (cm⁻¹).		CH_3I (cm⁻¹).	
	ν_3.	$\Delta\nu_3$.	ν_3.	$\Delta\nu_3$.	ν_3.	$\Delta\nu_3$.	ν_3.	$\Delta\nu_3$.
Gaz	1048	-	732	-	609,5	-	533	-
Solutions :								
n-hexane	1030	18	-	-	601	8,5	527	6
Cyclohexane	1029	19	720	12	601	8,5	-	-
Tétrachlorure de carbone	1022	26	716	16	599,5	10	527	6
Sulfure de carbone	-	-	716	16	598,5	11	526	7
Benzène	1013	35	710	22	595,5	14	524,5	8,5
p-dioxane	1006	42	708	24	593	16,5	523	10
Éther éthylique	-	-	715	17	597	12,5	526,5	6,5
Acétone	1006	42	707	25	593	16,5	-	-
Cyclohexanone	1010	38	708	24	591	18,5	-	-
Nitrométhane	1001	47	707	25	592	17,5	524,5	8,5

	CH_2Cl_2 (cm⁻¹).		CH_2Br_2 (cm⁻¹).		CH_2I_2 (cm⁻¹).	
	ν_3.	ν_9.	ν_3.	ν_9.	ν_3.	ν_9.
Liquide	-	736	576,5	639	487,5	568,5
Solutions :						
Cyclohexane	-	744	580	638	-	574
Tétrachlorure de carbone	-	-	579	644	491	574,5
Sulfure de carbone	-	739	577,5	641,5	485	572
Benzène	-	-	577,5	635,5	-	572
Éther éthylique	-	-	577,5	641,5	490	573
Nitrométhane	701	734	578,5	633	-	574

Il semble qu'on puisse faire des observations semblables pour les autres halogénures de méthylène.

Les tableaux donnent les valeurs des fréquences ν_3 des composés CH_3X ν_3 et ν_9 des composés CH_2X_2, dans une série de solvants polaires et non polaires, dans tous les cas où la transparence des solvants le permettait. Nous ajoutons, à titre de comparaison, les valeurs des fréquences de ces vibrations pour les produits purs (les valeurs à l'état gazeux pour CH_3I proviennent de la littérature). On peut remarquer que, dans l'ensemble, pour les différentes solutions, il y a abaissement de la fréquence $\Delta\nu = \nu_{gaz} - \nu_{solution}$ au passage de l'état gazeux à l'état dissous.

Ces abaissements apparaissent plus marquées pour un même soluté dans les solvants polaires que dans les solvants non polaires. De plus, pour les CH_3X, les déplacements de fréquence, dans un même solvant, sont plus grands pour CH_3F et diminuent progressivement lorsqu'on passe à CH_3Cl, CH_3Br et à CH_3I.

Des tentatives pour relier ces résultats à certaines caractéristiques des solutés et des solvants (constantes diélectriques, polarité et polarisabilité) et à l'électronégativité des atomes d'halogène seront présentées dans un autre recueil.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) J. Deschamps, M.-T. Forel, N. Fuson et M.-L. Josien, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 88.

(2) M.-T. Forel, *Thèse*, Bordeaux, 1962.

(3) A. Lafaix, *Thèse*, Bordeaux, 1960.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Département Infrarouge, Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Étude du spectre d'absorption diélectrique de quelques alcools primaires normaux en solution très diluée dans un liquide non polaire.* Note (*) de MM. **Yves Leroy** et **Robert Liebaert**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le spectre hertzien de 1 MHz à 70 GHz d'alcools primaires en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone (concentration molaire 0,008) est donné à 25°. On observe un seul domaine d'absorption situé en U. H. F. Lorsque la chaîne carbonée s'allonge la fréquence critique diminue et le facteur de distribution α s'accroît.

On admet que les alcools primaires en phase liquide sont constitués de très nombreux multimères ouverts « labiles » (molécules associées par liaison hydrogène). Les molécules monomères sont relativement peu nombreuses dans le liquide pur. Dans le spectre hertzien de ces alcools purs le domaine d'absorption des monomères est de faible amplitude; de plus il est masqué par un domaine beaucoup plus important situé en ondes métriques et attribué à la durée de vie de la liaison hydrogène. Ainsi le domaine d'absorption « moléculaire » est mal défini et les informations qu'on peut déduire du spectre hertzien sur la dynamique de la molécule libre sont peu précises.

La dilution de l'alcool dans un solvant non polaire favorise la rupture des liaisons entre molécules. Les mesures en polarisation diélectrique [(1), (2)] en R. M. N. (3) et en spectre infrarouge (4) montrent qu'une dilution suffisamment grande (concentration molaire $< 0{,}01$) permet d'obtenir une dépolymérisation importante : le pourcentage de monomères est compris entre 60 et 85 %. Le domaine de relaxation « moléculaire » est alors prépondérant.

Nous avons étudié ce domaine d'absorption à 25° en variant la longueur du squelette carboné. Les alcools, comportant respectivement 1, 2, 3, 6, 14 atomes de carbone, sont dissous dans du tétrachlorure de carbone (concentration molaire 0,008). La gamme de fréquence s'étend de 1 MHz à 70 GHz [(1), (5)].

La grande dilution de l'alcool dans un solvant non polaire permet d'éliminer du spectre hertzien le domaine de relaxation basse fréquence, mais il faut mesurer de très faibles variations de ε' et ε'' des solutions par rapport au solvant. L'amélioration des techniques du laboratoire nous a permis de tracer des spectres présentant en limite inférieure une amplitude de 0,015 pour ε' et de 0,007 pour ε''. Une mesure à 140 GHz (6) permettra très prochainement de compléter ce travail. Les spectres obtenus sont présentés en diagrammes de Cole et Cole (*fig.* 1).

Le domaine relatif à la solution de méthanol est très faiblement distribué. Les autres présentent une distribution croissante avec la longueur de la chaîne carbonée.

La fréquence critique de ces domaines diminue quand la longueur de chaîne croît : elle passe de 79 GHz pour le méthanol à 34 GHz pour le tétradécanol. Les courbes (*fig.* 2) traduisent cette évolution de la fréquence critique f_c et du facteur de distribution.

Higasi, Bergman et Smith [7] ont observé des effets analogues pour des halogénures d'alkyl purs homologues aux alcools que nous avons étudiés. Ils les interprètent par la relaxation du groupement CH_2X entraînant une partie plus ou moins importante de la molécule. La distribution des domaines relatifs aux solutions diluées d'alcools peut s'interpréter par la présence

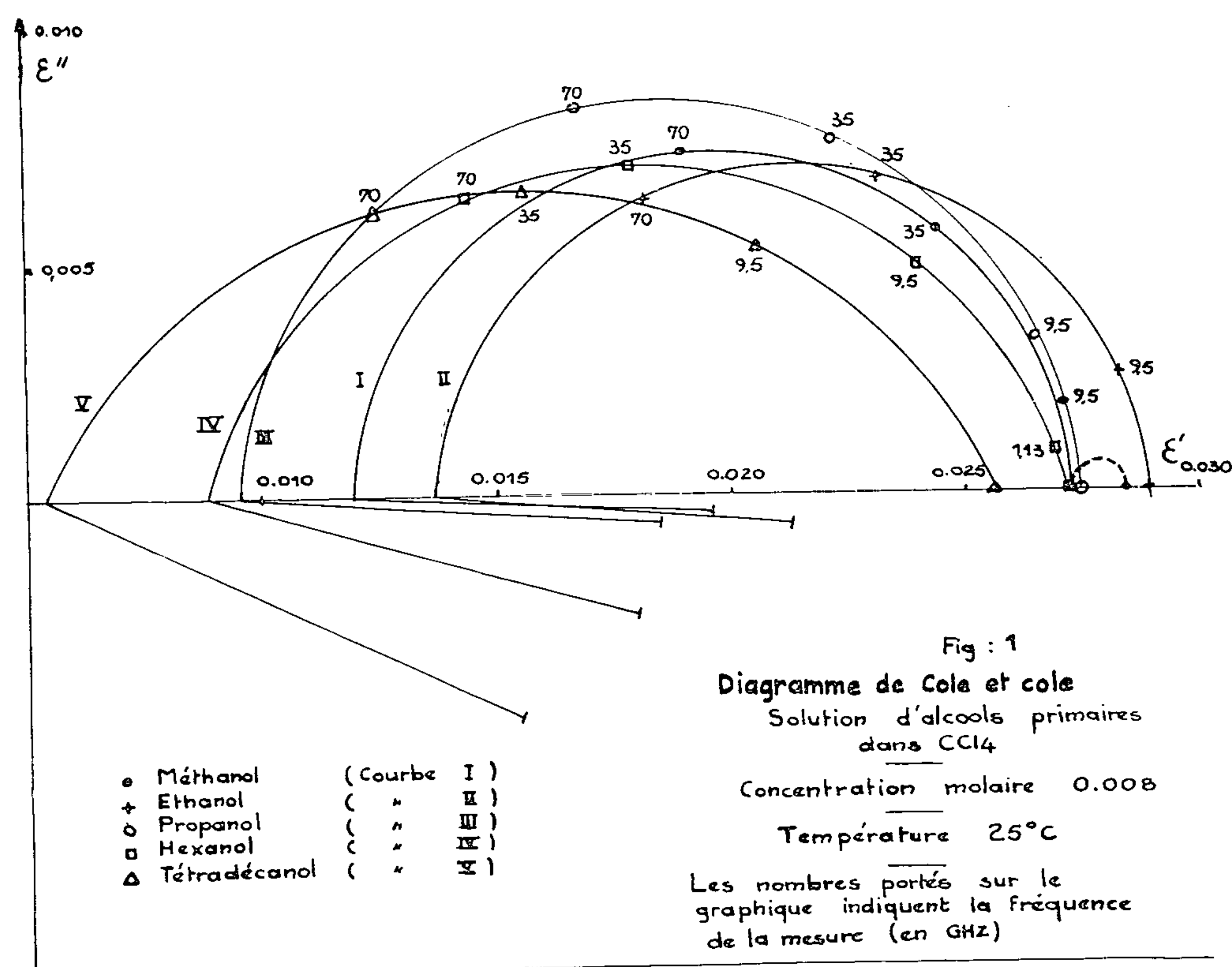


Fig : 1
Diagramme de Cole et cole
Solution d'alcools primaires dans CCl4
Concentration molaire 0.008
Température 25°C
Les nombres portés sur le graphique indiquent la fréquence de la mesure (en GHz)

de plusieurs relaxateurs parmi lesquels le groupement OH des alcools. Ce groupement peut se mouvoir autour de l'axe CO. Il peut également entraîner dans son mouvement un ou plusieurs groupements CH_2 tournant autour des liaisons C—C. Si l'on considère les dimensions des relaxateurs possibles, les extrêmes seraient : pour l'élément minimal, le groupement OH; pour l'élément maximal, la molécule entière.

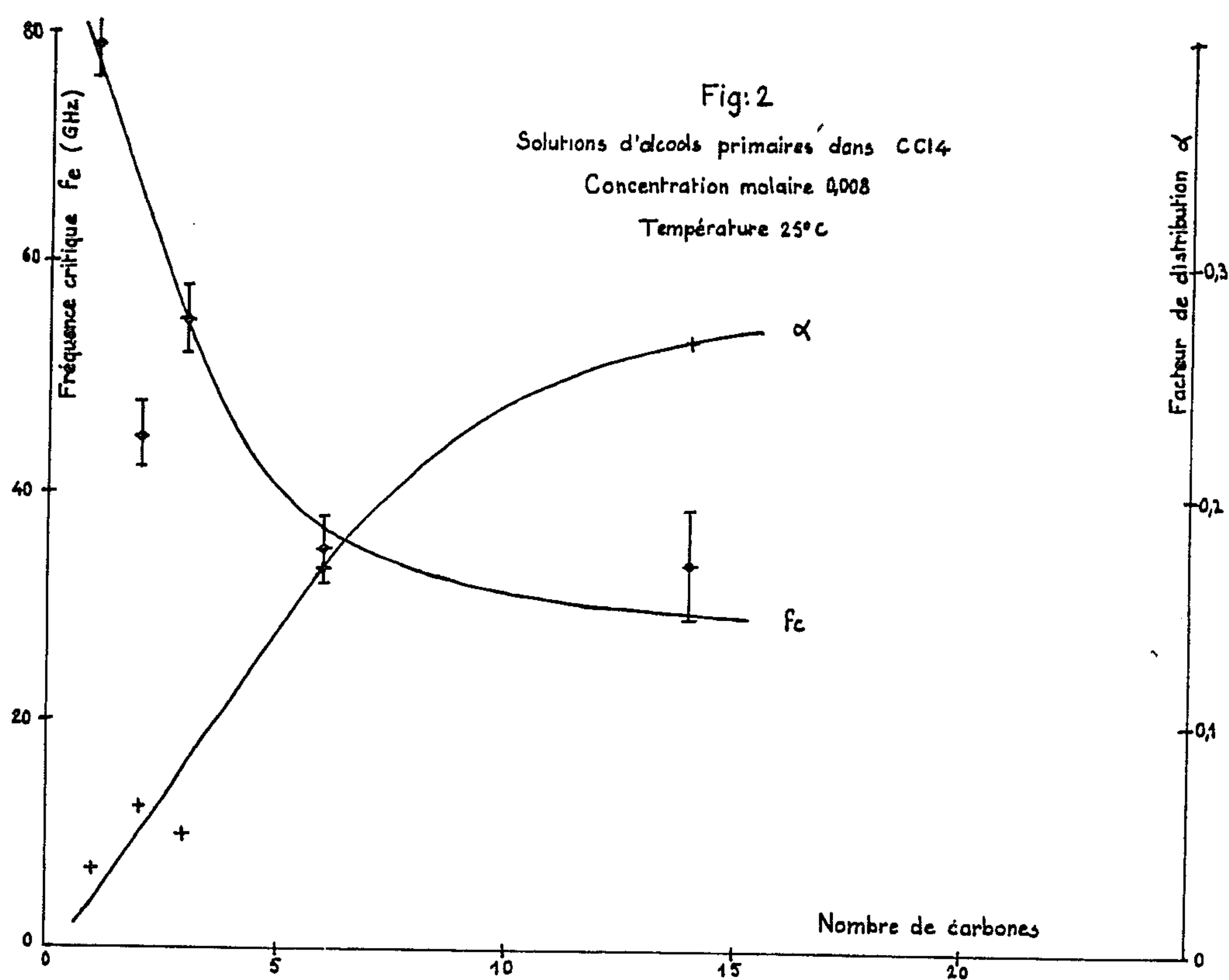
Pour le méthanol ces éléments sont de tailles voisines; les temps de relaxation correspondants, peu différents, expliquent la faible distribution du domaine : $\alpha = 0,035$.

Pour les alcools suivants des groupements CH_2 en nombre plus ou moins important peuvent être entraînés et tourner autour des liaisons C—C, augmentant ainsi la distribution des domaines. La courbe montre que le

facteur α de distribution ne croît pas proportionnellement au nombre de carbones et semble tendre vers une limite.

Lorsque la chaîne carbonée est très longue elle peut se déformer par rotation autour des liaisons C—C et se tordre, il en résulte que seule une partie de la chaîne carbonée proche du radical OH est susceptible de se mouvoir par suite de la relaxation.

La variation avec la longueur de chaîne de la fréquence critique des domaines présentés peut s'expliquer par les mécanismes précédents. Pour



le méthanol la fréquence critique du domaine de relaxation moléculaire doit être comprise entre celle du groupement OH et celle de la molécule. Quant aux autres alcools, la diminution de la fréquence critique de leurs domaines respectifs provient de l'apparition de relaxateurs de tailles plus importantes dont les temps de relaxation croissent avec le volume ; le temps de relaxation le plus élevé étant celui de la molécule entière. Dans le cas de longues molécules il est peu probable, comme nous l'avons dit, que la molécule entière ou de larges segments participent à la relaxation. La contribution de ces éventuels relaxateurs, peu nombreux, resterait toutefois faible et expliquerait la limitation de la variation de la fréquence critique du domaine de relaxation moléculaire lorsque le nombre de carbones croît.

Les résultats fournis par l'éthanol diffèrent de ceux qu'on peut attendre et se placent en dehors des courbes donnant le sens de la variation de α et de f_c. La valeur trouvée pour α est plus grande et celle de f_c plus faible. L'analyse des échantillons utilisés a révélé pour l'éthanol une teneur en eau importante : concentration molaire 0,08. Nous pensons que des mécanismes de relaxation dus à la présence de cette eau sont responsables des anomalies observées.

	f_c(GHz).	α.
Méthanol	79 ± 3	0,035
Éthanol	45 ± 3	0,062
Propanol	55 ± 3	0,050
Hexanol	35 ± 3	0,167
Tétradécanol	34 ± 5	0,267

Nous effectuons actuellement des mesures sur des solutions diluées d'halogénures homologues aux alcools étudiés dans le but de vérifier les hypothèses proposées pour expliquer les mécanismes de relaxation du domaine moléculaire.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) R. LIEBAERT, *Thèse*, Lille, 1962.
(2) R. LIEBAERT et Y. LEROY, *Colloque Ampère*, Eindhoven, 1962.
(3) M. MARTIN, *J. Chim. Phys.*, 69, nos 7-8, 1962, p. 736.
(4) W. C. COBURN Jr et E. GRUNWALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1318.
(5) E. CONSTANT, *Thèse*, Lille, 1962.
(6) R. DE WAVRECHIN, *Thèse* 3e *cycle*, Lille (sous presse).
(7) HIGASI, BERGMAN et SMYTH, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 880-883.

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Faculté des Sciences, Lille.*)

ÉLECTROLUMINESCENCE. — *Comparaison de l'électroluminescence de l'orangé d'acridine et de la photoluminescence produite par décharge gazeuse.* Note (*) de MM. **Jean Hoarau** et **François Abetino**, transmise par M. Auguste Rousset.

Nous étudions l'influence de la tension et de la fréquence sur l'émission lumineuse de l'orangé d'acridine adsorbé dans la cellophane; nous en faisons l'étude oscillographique. La comparaison des résultats obtenus à ceux connus de l'électroluminescence a montré qu'il n'existe aucune différence fondamentale entre les cellules électroluminescentes à l'orangé d'acridine et les cellules à décharge gazeuse.

Les feuilles de cellophane (épaisseur : 20 μ) sont trempées dans une solution aqueuse d'orangé d'acridine de concentration 1/20 000 pendant quelques heures. Elles sont ensuite séchées à l'étuve à 120°.

Nous avons fait plusieurs sortes de cellules à décharge gazeuse. Celles que nous avons le plus souvent utilisées présentent une large bulle d'air introduite dans la paraffine entre la feuille de mica et celle de la cellophane teintée. Pour avoir des bulles d'air de dimensions mieux connues et plus reproductibles, nous avons dans certaines cellules, placé entre la cellophane colorée et le mica, une autre feuille de cellophane non teintée et percée d'un trou (*fig.* 1). La cavité cylindrique dans laquelle se limite la décharge gazeuse a une épaisseur de 20 μ et un diamètre de 5 mm.

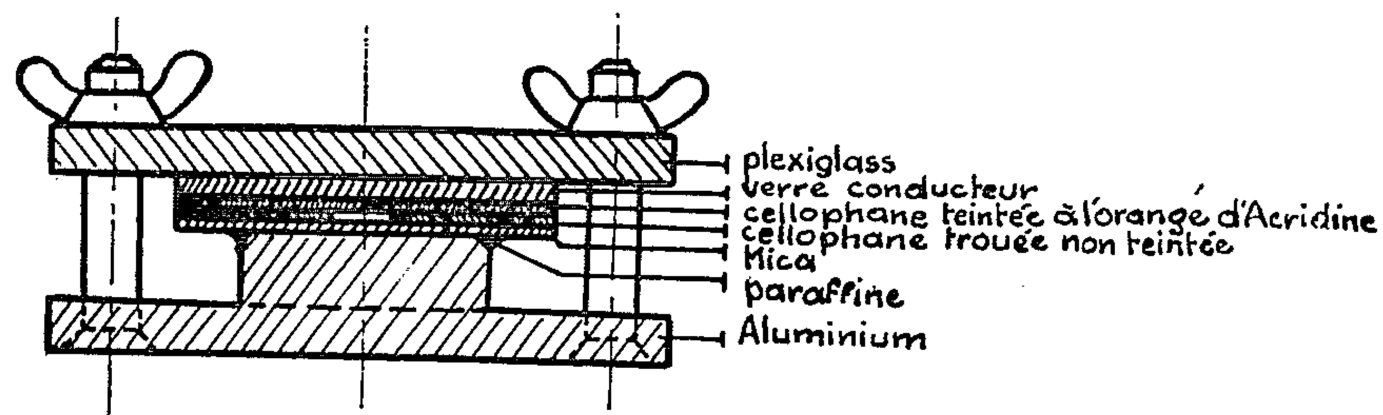


Fig. 1.

Nos cellules à décharge gazeuse commencent à s'éclairer à partir d'un certain seuil du champ alternatif dépendant de la fréquence du courant utilisé. Pour une fréquence de 50 p/s ce champ est de l'ordre 10^3 V/cm; il est de l'ordre de grandeur de celui observé pour les cellules organiques électroluminescentes.

L'intensité de la lumière émise dans la décharge croît à peu près proportionnellement au carré de la tension appliquée à nos cellules, que la pellicule de cellophane soit teintée (*fig.* 2) ou non (*fig.* 3). C'est la même loi de variation qui est généralement observée pour les cellules électroluminescentes organiques ou anorganiques. La linéarité est rompue aux très fortes tensions

à partir du moment où apparaissent des étincelles ou d'autres zones de décharge gazeuse (bord des électrodes).

Nous n'avons pas représenté ici cet éloignement de la linéarité que nous avons mis en évidence avec d'autres cellules.

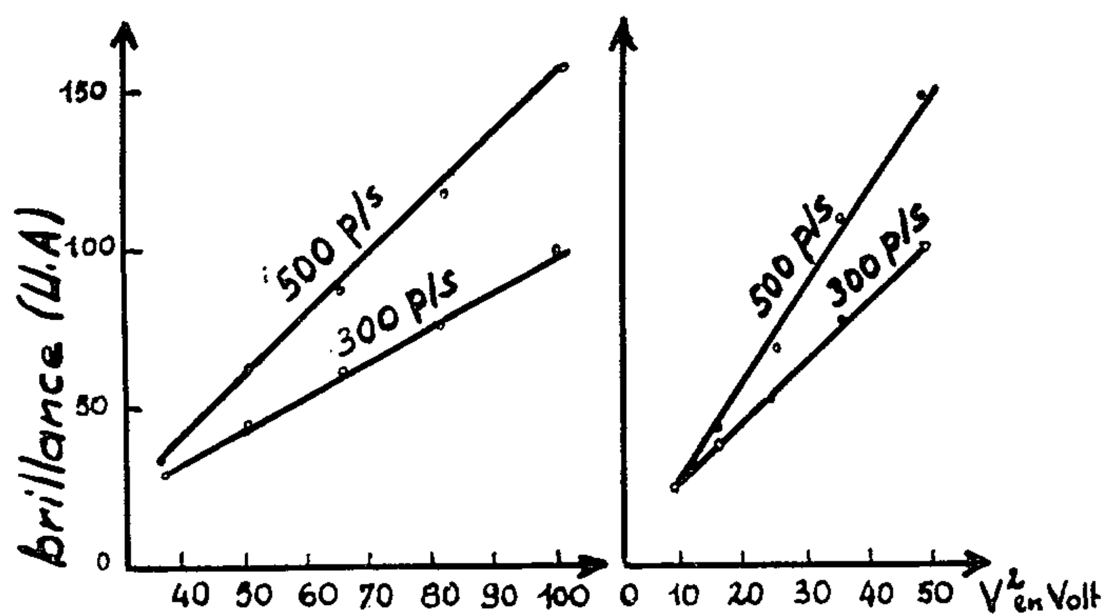


Fig. 2. Fig. 3.

La variation de brillance en fonction de la fréquence pour une tension donnée est représentée par la figure 4 (cellule à décharge gazeuse excitant la luminescence de l'orangé d'acricine soumis au champ) et la figure 5 (cellule à décharge gazeuse sans produit luminescent). Aux fréquences élevées la brillance de ces cellules tend vers une limite. Cet effet de saturation a été observé par certains auteurs ayant étudié l'électroluminescence de quelques dérivés de l'acridine [(1), (2), (3)]. Cependant cette tendance à la saturation plus prononcée dans le cas de la figure 4 que dans celui de la figure 5 semble apparaître ici à une fréquence plus élevée que dans les cellules électroluminescentes étudiées par Bernanose (1) et Vouaux (2), Namba et coll. (3) Aux cours d'essais avec d'autres cellules à décharge gazeuse, nous avons pu mettre en évidence des débuts de saturation à des fréquences de valeurs comparables à celles obtenues par les auteurs précités.

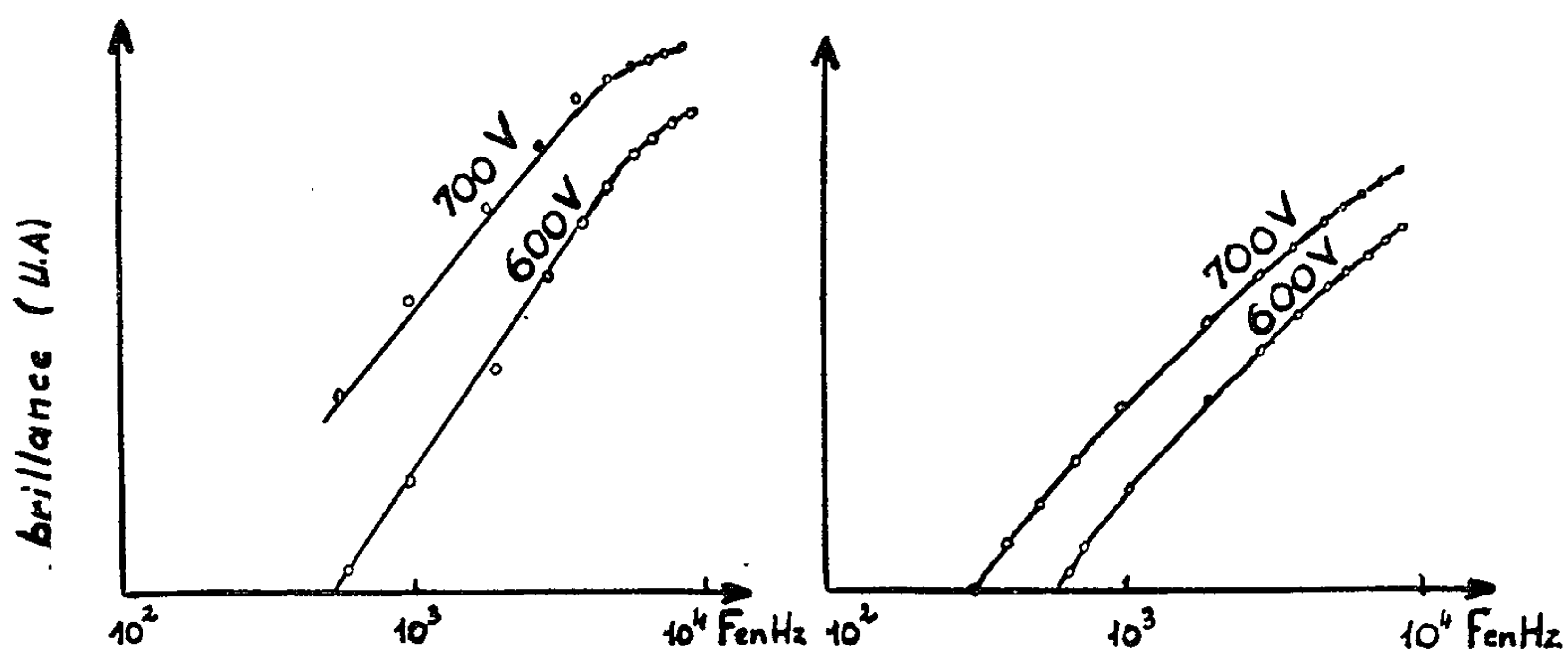
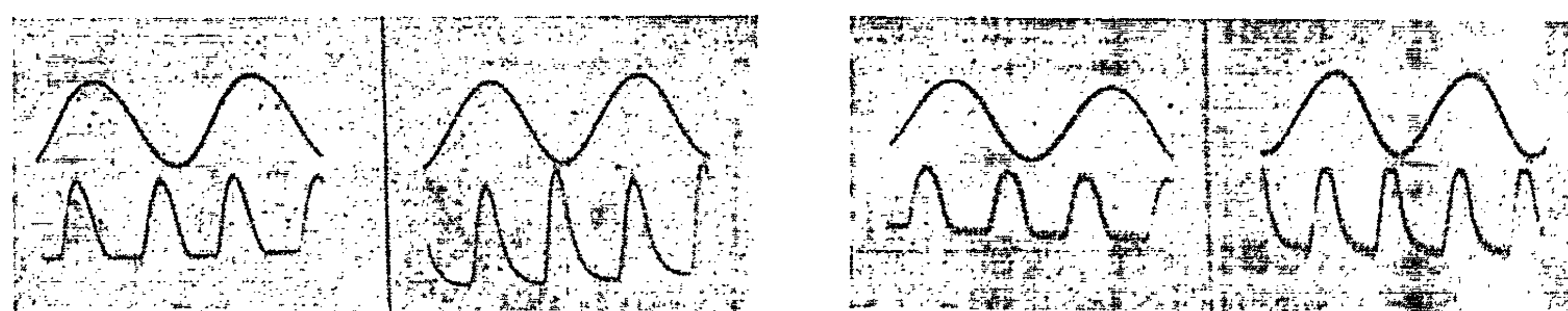


Fig. 4. Fig. 5.

L'observation à l'oscillographe à doubles traces nous permet d'enregistrer simultanément la brillance de la cellule et la tension qui y est appliquée.



(a) 50 p/s. (b) 500 p/s.
Fig. 6.

(a) 50 p/s. (b) 500 p/s.
Fig. 7.

Fig. 6. — Cellule à décharge gazeuse à l'orangé d'acridine.
Fig. 7. — Cellule à décharge gazeuse sans orangé d'acridine.

En examinant les oscillogrammes des figures 6 *a-b* et 7 *a-b*, il nous est posssible de faire les remarques suivantes :

1° Pour une fréquence de 50 p/s :

a. les ondes de brillance présentent une certaine symétrie;

b. entre deux alternances d'ondes de brillance, l'extinction est totale;

c. on observe une avance de phase des maximums de brillance par rapport aux maximums de la tension appliquée.

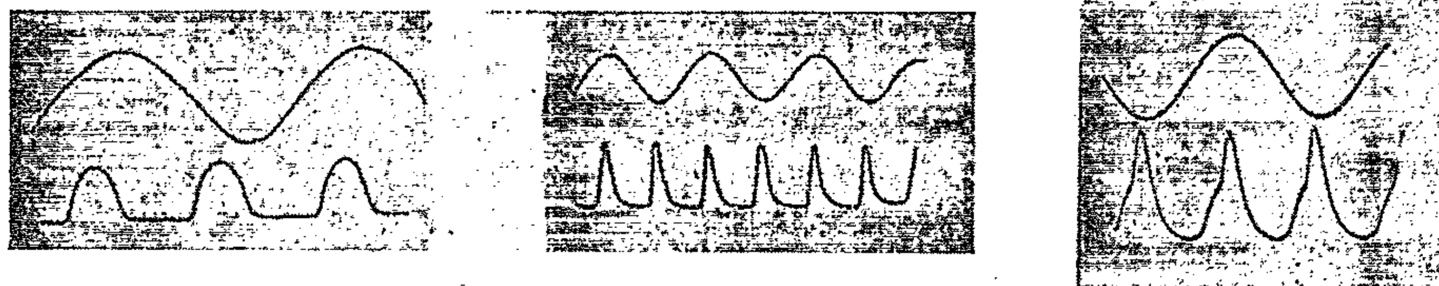
2° Pour une fréquence de 500 p/s :

a. les ondes de brillance ne sont plus symétriques;

b. la forme des ondes montre que l'extinction cesse d'être totale : une faible émission lumineuse semble persister;

c. il y a toujours déphasage avant, de la brillance par rapport à la tension, mais ce déphasage est plus important à 50 qu'à 500 p/s.

Il est important de noter d'une part que les résultats sont pratiquement les mêmes que les cellules à décharge gazeuse contiennent ou non des produits luminescents (orangé d'acridine); d'autre part que les observations faites ci-dessus peuvent se transposer intégralement au cas des cellules électroluminescentes à l'orangé acridine. Pour s'en convaincre il suffit de comparer les oscillogrammes des figures 6 *a-b* et 7 *a-b* à ceux de la figure 8 *a-b* obtenus par Vouaux [3] et Bernanose [4].



(a) 50 p/s. (b) 500 p/s.
Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 8. — Cellule électroluminescente à l'orangé d'acridine.
Fig. 9. — Cellule à décharge gazeuse seule.

Remarque. — Dans son étude oscillographique des cellules à l'orangé d'acridine, Namba et ses collaborateurs obtiennent un « pic secondaire » sur l'onde de brillance. Nous avons fait apparaître cette particularité (*fig.* 9) dans une simple décharge gazeuse, sans produit luminescent, en utilisant une électrode en aluminium à la surface de laquelle nous avons creusé un trou cylindrique de 1/100 de millimètre de profondeur sur 4 mm de diamètre. Au-dessus de l'électrode d'aluminium, une lame de mica et une électrode de verre conducteur complétaient la cellule. La décharge se limitait à la cavité cylindrique. Nous éliminons les effets de décharge sur les bords, en utilisant de la paraffine. Le pic secondaire se produit ici sur la branche montante alors que dans le cliché de Namba, il apparaît sur la branche descendante. Nous pensons que l'inflexion serait apparue sur la même branche, si les clichés obtenus par Namba et par nous, avaient été pris dans les mêmes conditions d'utilisation de l'oscillographe. Que cette hypothèse soit vérifiée ou non, il nous est possible de dire que le « pic secondaire » n'est pas un critère d'électroluminescence.

En conclusion, ce travail montre qu'il n'y a aucune différence fondamentale entre les cellules électroluminescentes à l'orangé acridine et les cellules à décharge gazeuse. Nous espérons montrer prochainement que l'étude spectrographique de l'émission lumineuse de ces dernières cellules aboutit à la même conclusion.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) A. Bernanose, M. Comte et P. Vouaux, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 64.

(2) P. Vouaux, *Sur la mise en évidence de l'électroluminescence chez certains composés organiques* (*Thèse Pharmacie*, Nancy, 1956, série 3, n° 89).

(3) S. Namba, M. Yoshizawa et H. Tamura, *J. Appl. Phys. Jap.*, 28, n° 8, 1959, p. 439-444.

(4) A. Bernanose et P. Vouaux, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 261.

(Laboratoire de Physique P. C. B. 1,
Faculté des Sciences, Marseille.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la décoloration d'échantillons de quartz enfumé et citrin de Madagascar.* Note (*) de M. **René Reiss**, transmise par M. Louis Néel.

Les bandes d'absorption de quartz enfumé disparaissent dans le domaine visible et le proche ultraviolet par traitement thermique, tandis que d'importantes bandes subsistent dans le domaine de Schumann. Toutes les bandes d'absorption disparaissent par chauffage dans le cas du quartz citrin.

La variation, en fonction du traitement thermique, du spectre d'absorption de cristaux naturels teintés de quartz, taillés perpendiculairement à l'axe optique, a été étudiée dans le domaine spectral s'étendant du proche infrarouge à l'ultraviolet de Schumann.

Le même échantillon de quartz enfumé originaire de la région de Vondrozo, très foncé, de 4,78 mm d'épaisseur, a été porté successivement à des températures de plus en plus élevées, et l'absorption mesurée chaque fois après refroidissement du cristal, à l'aide d'un spectrophotomètre Jobin et Yvon. Les diverses courbes de la figure 1 représentent le spectre d'absorption du cristal après les temps de chauffage successifs donnés dans le tableau suivant :

(*a*)	avant chauffage;			(*f*)	après	24 h à	320°C;
(*b*)	après	6 h à	160°C;	(*g*)	»	24	360
(*c*)	»	12	200	(*h*)	»	24	400
(*d*)	»	24	240	(*i*)	»	24	440
(*e*)	»	24	280				

L'absorption a été mesurée par rapport à celle d'un cristal de quartz naturel incolore d'épaisseur voisine ([1]). Le traitement thermique a été modéré au début pour déceler une éventuelle décomposition des bandes d'absorption. Les résultats montrent que la courbe d'absorption s'effondre dans son ensemble et que le quartz enfumé devient aussi transparent que le quartz incolore dans le domaine spectral entre 4 000 et 6 000 Å, déjà après un chauffage prolongé à 320°C. Une faible absorption subsiste alors dans le proche infrarouge et reste insensible aux chauffages plus poussés, tandis que l'absorption dans l'ultraviolet continue à décroître légèrement.

Les courbes de la figure 1 montrent que l'absorption dans le domaine spectral considéré est due vraisemblablement à la superposition de nombreuses bandes non résolues, qui disparaissent simultanément par chauffage. Elles ont même allure que celle obtenue par Marshall ([2]) avec un quartz enfumé de l'Arkansas. Divers auteurs ([3]) ont signalé des maximums d'absorption variables suivant l'origine du cristal de quartz enfumé utilisé. Kats et Stevels ([4]) ont publié une courbe d'absorption d'un cristal de quartz enfumé de Madagascar présentant de nombreux pics entre 2 000 et 8 000 Å. Nous n'avons observé aucun de ces pics ni à l'aide du spectro-

photomètre, ni par la méthode photographique avec les divers échantillons utilisés, en provenance de la région Sud-Est de Madagascar. Le cristal utilisé par Kats et Stevels doit provenir d'un autre gisement de l'île.

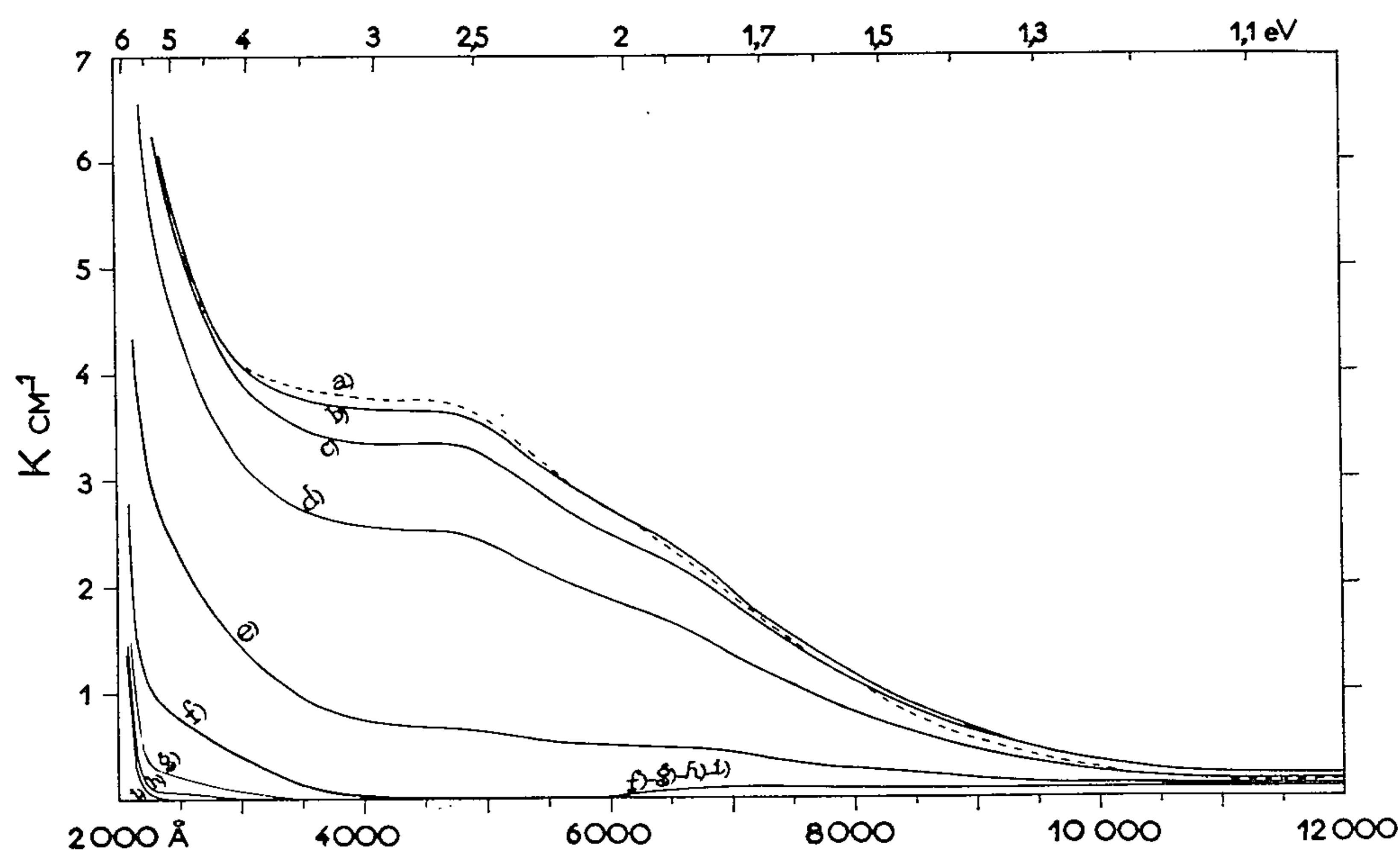


Fig. 1. — Variation du spectre d'absorption d'un échantillon de quartz enfumé en fonction du traitement thermique.

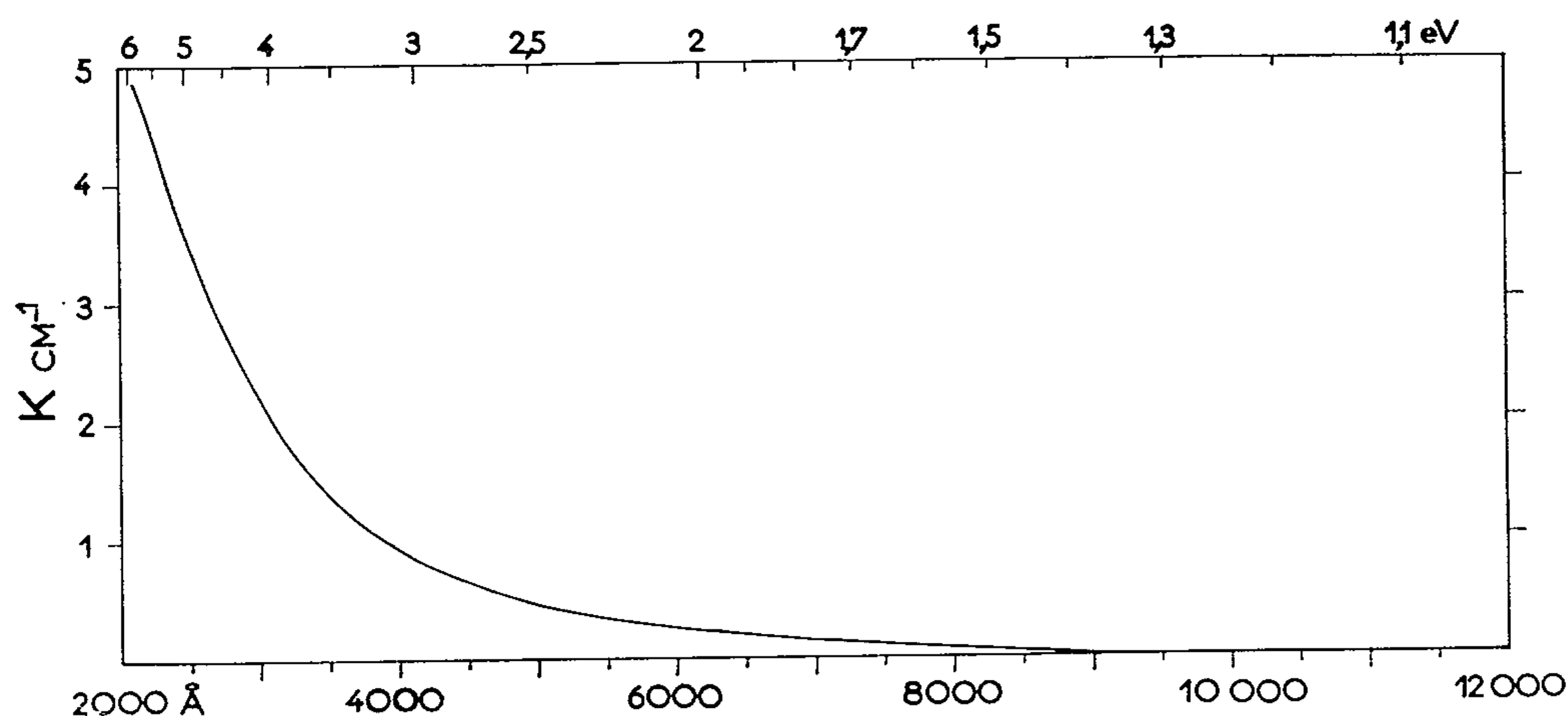


Fig. 2. — Absorption d'une citrine jaune grisâtre.

Les figures 2 et 3 représentent les courbes d'absorption de deux échantillons de quartz citrin originaire de la région de Betafo. L'un des échantillons présente une faible bande d'absorption vers 2 300 Å (*fig.* 3). L'étude du spectre cannelé d'un barreau de quartz citrin (non décoloré) a également été faite à l'aide d'un spectrographe pour le visible au laboratoire de

Physique de Tananarive; la courbe de dispersion rotatoire est identique à celle d'un barreau de quartz incolore.

L'absorption de cristaux de même origine a été mesurée dans le domaine de Schumann par M. Ischii au laboratoire de M. Ueta à Sendai (Japon) à l'aide d'un spectrophotomètre à vide ([5]). Les résultats sont donnés en

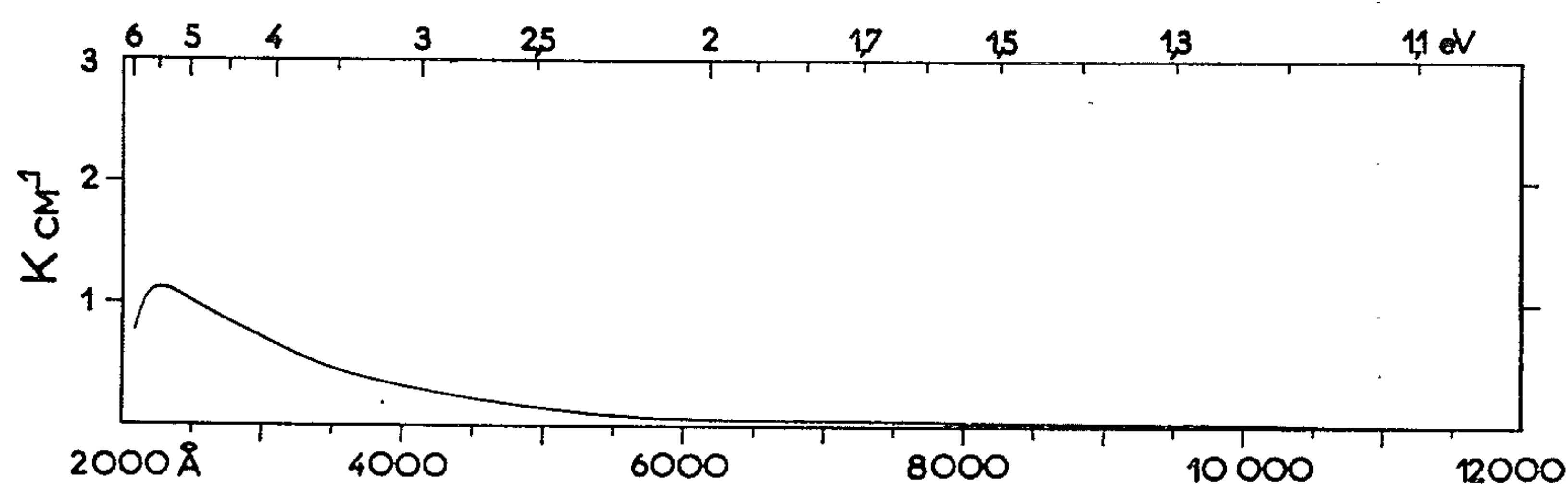


Fig. 3. — Absorption d'une citrine jaune pâle.

densité optique par rapport au vide, sans correction pour les pertes par réflexion ni pour l'absorption propre du quartz pur. Les courbes S_b et S_a de la figure 4 représentent respectivement les spectres d'absorption d'un cristal de quartz enfumé de 1,56 mm d'épaisseur avant traitement thermique et après chauffage sous vide à 400°C pendant 48 h. L'échantillon

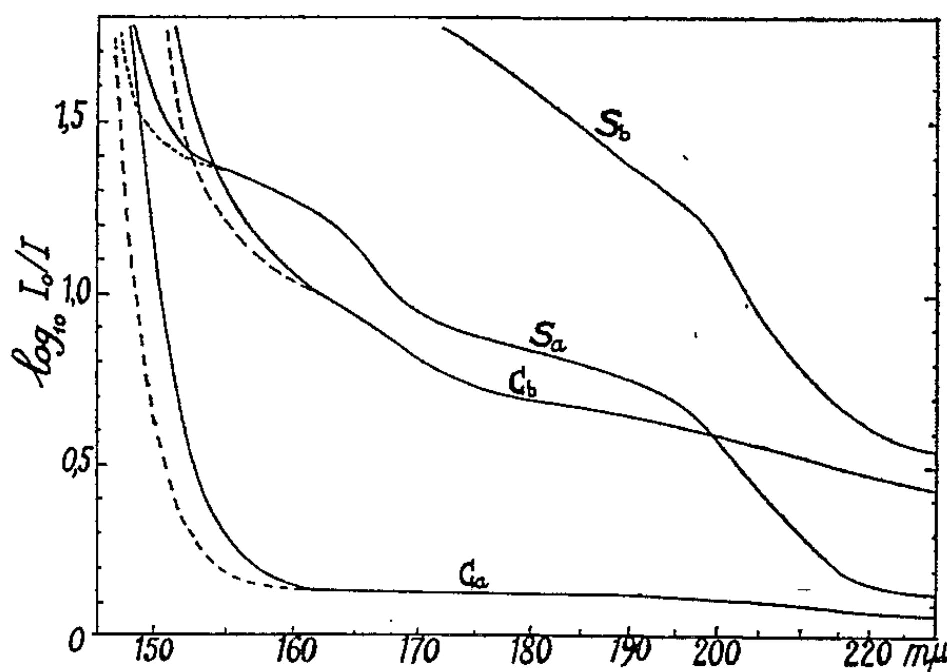


Fig. 4. — Absorption dans le domaine de Schumann d'un quartz enfumé (S) et d'une citrine (C) avant et après traitement thermique.

avait été taillé dans le même bloc que celui qui avait permis d'obtenir les résultats représentés sur la figure 1. Alors que le traitement thermique rend le quartz enfumé incolore dans le domaine visible, il subsiste au moins deux larges bandes d'absorption dans le domaine de Schumann (vers 1630 et 1950 Å). Ces bandes d'absorption subsistent encore, sans modification, après un chauffage du cristal de 56 h sous vide à 630°C, c'est-à-dire au-dessus du point de transformation $\alpha - \beta$. Les courbes C_b et C_a représentent respectivement les spectres d'absorption d'un cristal

de quartz citrin (de 1,39 mm d'épaisseur et taillé dans le même bloc que celui relatif à la figure 2) avant traitement thermique et après 48 h de chauffage sous vide à 400°C. Aucune bande d'absorption ne subsiste après le chauffage, pour les longueurs d'onde supérieures à 1600 Å. A partir de 1600 Å et vers les courtes longueurs d'onde, l'absorption des échantillons croît rapidement : il s'agit vraisemblablement du début de l'absorption fondamentale du quartz pur. Les portions de courbes en trait discontinu montrent la modification des spectres d'absorption des mêmes cristaux à la température de l'azote liquide. Lorsque les cristaux sont à cette température, les courbes d'absorption ne sont pas modifiées pour les longueurs d'onde supérieures à 1600 Å; seule l'absorption fondamentale du quartz subit un déplacement d'une vingtaine d'angströms vers les courtes longueurs d'onde, comme dans le cas de nombreux autres cristaux.

Il résulte de cette étude que les échantillons de quartz citrin de Madagascar peuvent présenter, après traitement thermique, les qualités de transparence des quartz les plus purs. Le quartz enfumé reste fortement absorbant dans le domaine de Schumann même après chauffage prolongé.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) R. Reiss et J. Serre, *Phys. Stat. Sol.*, 2, 1962, p. K 49.
(2) R. R. Marshall, *Amer. Min.*, 40, 1955, p. 535.
(3) Pour la bibliographie, *voir* A. J. Cohen, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 908.
(4) A. Kats et J. M. Stevels, *Phil. Res. Rep.*, 11, 1956, p. 153.
(5) M. Ueta, M. Hirai et H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jap.*, 14, 1959, p. 253.

(*Laboratoire de Physique*, B. P. n° 138, *Tananarive*.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Cristaux purs et solutions cristallisées; excitons, transferts et excimères.* Note (*) de Mlle **Andrée Ciais** et M. **Paul Pesteil**, transmise par M. Auguste Rousset.

On décrit des expériences dont l'interprétation conduit à unifier les théories de l'exciton, du transfert et des excimères; une quasi-particule rend compte de ces trois phénomènes.

Les spectres électroniques des substances aromatiques sont étudiés depuis plusieurs décades.

On sait maintenant que, dans les *cristaux purs*, chaque niveau de la molécule libre se disperse en de nombreuses composantes dont les fréquences sont liées entre elles par une loi de la forme

$$\nu' = A - \frac{B}{n^2}. \qquad (1)$$

Ce phénomène a été mis en évidence par Gross (1) pour les cristaux minéraux et par l'un de nous (2) pour les cristaux organiques.

Les *solutions étendues* cristallisées des molécules aromatiques dans les paraffines présentent, à basse température, de nombreuses composantes fines; ce phénomène, étudié en premier lieu par Shpol'skii [(3), (4)] montre la transformation du spectre de la molécule mise en solution. Chaque transition se présente sous la forme de multiplets dont les écarts relatifs demeurent inchangés dans toute l'étendue de la structure vibrationnelle [(5), (6), (7)].

Les deux cas envisagés précédemment, le cristal pur et la solution diluée, constituent deux cas limites; dans le cristal pur, les molécules étant très rapprochées, leurs interactions sont maximales; dans les solutions très diluées, au contraire, les molécules de soluté étant très éloignées les unes des autres, leurs interactions sont faibles. Le cas intermédiaire, celui des solutions concentrées dont il sera parlé ici, offre l'avantage d'étudier des molécules relativement voisines et de pouvoir faire varier leurs distances relatives moyennes en modifiant la concentration.

L'inconvénient majeur de l'utilisation des solutions concentrées est la précipitation toujours possible du soluté au cours du refroidissement; nous avons donc choisi de refroidir brutalement nos solutions afin de les tremper; nous avons bien vérifié qu'il n'y avait pas précipitation de cristallites de soluté, car les spectres obtenus ne présentent aucune raie d'absorption ou de fluorescence du cristal pur. La solution étant homogène, on peut admettre également une distribution régulière des molécules de soluté au sein du solvant; ainsi, la connaissance de la valeur de la concentration nous permet de calculer la distance relative moyenne des molécules de soluté.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus en fluorescence avec des solutions de naphtalène et d'octodeutéronaphtalène dans le pentane n; son examen suggère les remarques suivantes :

Rayon de l'exciton (Å).	N° du niveau.	$C_{10}H_8$. Crist. pur.	$C_{10}H_8$. Sol. crist.	$C_{10}D_8$. Crist. pur.	$C_{10}D_8$. Sol. crist.	Concentration des solutions (mol/l).	Distance moyenne (Å).
	$n = \infty$	31 980	–	32 090	–		
80....	$n = 4$	31 742	31 734	31 852	31 860	10^{-3}	100
45....	$n = 3$	31 556	31 560	31 666	31 650	10^{-2}	50
20....	$n = 2$	31 026	31 018	31 136	31 140	10^{-1}	23

La dilution fait apparaître des composantes excitoniques de niveaux de plus en plus élevés jusqu'à la limite $n = 4$. Si l'on tient compte du fait que le rayon de l'exciton est voisin de $5\,n^2$ ([2]), on peut en déduire que le transfert d'énergie d'excitation (ou les actions intermoléculaires) ne peuvent avoir lieu au-delà de 80 Å pour le naphtalène dans le pentane; cette distance est de l'ordre de grandeur de celle prévue par Förster pour les transferts en solutions ([8]).

La concentration entraîne l'apparition en fluorescence de niveaux n de plus en plus bas, ce fait concorde bien avec la proximité de plus en plus grande des molécules solutées.

Il semble logique de penser que la propagation de l'énergie d'excitation ne concerne que les molécules de soluté, le solvant jouant uniquement le rôle de milieu interposé transparent; il ne fait que modifier les constantes A et B de la relation (1) à la manière dont un milieu réfringent agit par son indice (grandeur macroscopique intégrant des actions à l'échelle microscopique) sur la propagation de l'énergie lumineuse. L'utilisation du pentane-n a été favorable à nos expériences puisque les constantes A et B sont voisines de celles du naphtalène pur; ce qui a permis d'établir un parallèle fructueux entre les deux milieux.

L'expérience montre donc que les niveaux sont quantifiés; il en résulte que les distances entre molécules en interaction ne sauraient être quelconques. Ces distances doivent correspondre au rayon de l'un des niveaux de la relation (1). Si la distance moyenne ne correspond pas à $5\,n^2$ Å, le transfert d'excitation n'aura pas lieu.

Dans le cristal pur, toutes les molécules sont susceptibles de transmettre l'énergie d'excitation, on trouvera toutes les distances relatives correspondant à chacun des niveaux excitoniques; ces niveaux apparaissent en effet (avec plus ou moins d'intensité il est vrai) tant en absorption qu'en fluorescence, plus ou moins dispersés en sous-niveaux. Le tableau précédent montre qu'on trouve, en solution concentrée, des niveaux quasi hydrogénoïdes qui n'apparaissent que sous forme de sous-niveaux dans les cristaux purs (c'est le cas du niveau 3).

En réalité, nous avons déjà étudié des solutions concentrées [(9), (10)]; il était alors question de solutions à 50 % de benzène dans le deutérobenzène et de naphtalène dans le deutéronaphtalène; les résultats montraient déjà que la substitution d'une molécule par une autre ne changeait rien à la position des niveaux, mais agissait seulement sur la position des sous-niveaux; l'un de nous (A. C.) a d'ailleurs vérifié qu'on peut utiliser toutes les concentrations de naphtalène dans le deutéronaphtalène sans pour autant détruire aucun des deux excitons.

Il est bon de rappeler aussi les expériences de Förster sur les excimères (11) qui mettent en évidence l'apparition de nouvelles bandes de fluorescence par augmentation de la concentration. Il nous paraît évident d'attribuer ces spectres à des phénomènes d'excito-transfert; ils sont en effet décalés de 4 000 cm^{-1} environ vers les basses fréquences par rapport aux spectres obtenus en solutions diluées et l'on sait que B est généralement compris entre 3 000 et 4 000 cm^{-1} [(12), (13)]; le niveau 1 correspondant à une distance de transfert de 5 Å environ, notre point de vue rejoint celui de Förster qui envisage la formation de dimères.

En conclusion, il ne paraît pas y avoir de différence fondamentale entre l'exciton du cristal pur et le transfert dans les solutions (y compris l'excimère); l'entourage différent de la molécule n'intervient que pour fixer les constantes A et B de la loi en $1/n^2$, et pour disperser les sous-niveaux (action du champ cristallin, influence de sa symétrie). D'autre part, il ne peut y avoir émission ou absorption que pour un ensemble de molécules placées à des distances bien déterminées. Les phénomènes d'exciton et de transfert peuvent donc être assimilés à une quasi-particule que nous proposons d'appeler le *transféron*.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) E. F. Gross, *Dokl. Akad. Nauk*, 84, 1952, p. 261 et 471.
(2) P. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, 59, 1961, p. 661.
(3) E. V. Shpol'skii, Il'ina et Klimova, *Dokl. Akad. Nauk*, 87, 1952, p. 935.
(4) E. V. Shpol'skii, *Soviet Phys. Uspekhi*, 9, 1960, p. 372.
(5) L. Pesteil, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 497.
(6) F. Dupuy, G. Nouchi et A. Rousset, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2976.
(7) L. Pesteil, J. Vergnes et P. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 492.
(8) Th. Förster, *Ann. Physik*, 2, 1948, p. 55.
(9) A. Ciais, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1243.
(10) A. Ciais et P. Pesteil, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1627.
(11) Th. Förster et K. Kasper, *Z. Elektroch.*, 59, 1955, p. 976.
(12) M. Bénarroche, A. Ciais et P. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 812.
(13) M. Bénarroche et H. Martinetti, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1944.

(Laboratoire de Physique P. C. B. 1, Faculté des Sciences, Marseille.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude d'un iodure double mercure-thallium.* Note (*) de MM. **Jacques Huart** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

Une étude du système HgI_2-Tl I ne nous a pas permis d'isoler l'iodomercurate de thallium HgI_4Tl_2 signalé par Gallais (1). Par contre, cette étude met en évidence un composé non encore décrit : HgI_2, 4Tl I ($HgTl_4I_6$) appartenant au système quadratique avec la maille suivante : $a_0 = 9{,}45_7$, $c_0 = 9{,}27_1$, $z = 2$.

Les iodomercurates de cuivre et d'argent sont bien connus [(2), (3)]. Ces composés se présentent sous deux formes cristallines : une forme cubique à haute température, une forme quadratique à basse température. Cette transition correspond à un phénomène d'ordre-désordre. Les points de transition sont de 50,5°C pour Ag_2HgI_4 et 69,5°C pour Cu_2HgI_4 Les transformations s'accompagnent d'un changement de couleur. Gallais (1) signale l'existence d'un iodomercurate de thallium Tl_2HgI_4 dont Asmussen et Andersen (4) disent avoir étudié les propriétés magnétiques et thermochromatiques.

Le but de cette Note était l'étude de la structure de cet iodomercurate. Tous nos essais en vue de préparer et d'isoler ce composé, soit par synthèse directe, soit par précipitation de SO_4Tl_2 par la liqueur de Thoulet (HgK_2I_4) en proportions stœchiométriques ont échoué.

Les diagrammes de rayons X montrent que, dans tous les cas, on a un excès de la forme rouge de l'iodure mercurique.

Cet excès est d'ailleurs très visible lors des préparations par précipitation. Les mélanges ainsi obtenus ont alors été traités de deux manières différentes pour éliminer l'excès d'iodure mercurique : lavage par une solution chaude d'iodure de potassium ou chauffage prolongé vers 100°C pour sublimer l'iodure mercurique, on obtient ainsi des produits totalement débarrassés d'iodure mercurique, et dont les diagrammes de rayons X montrent qu'on a affaire à un composé bien défini.

L'étude systématique du système dans le domaine $1 < TlI/HgI_2 < 4{,}2$ effectuée, soit par synthèse directe, soit par précipitation montre que seule la composition correspondant à $TlI/HgI_2 = 4$ fournit des produits exempts d'iodure mercurique et d'iodure de thallium. Le diagramme Debye-Scherrer de ce composé est identique à celui publié par Gallais pour l'iodomercurate de thallium.

Les cristaux obtenus par précipitation sont de taille suffisante pour permettre une étude aux rayons X. Les diagrammes de Weissenberg montrent que ce composé est quadratique avec $a_0 = 9{,}45_7$ Å, $c_0 = 9{,}27_1$ Å et deux unités Tl_4HgI_6 par maille. Les extinctions observées :

hkl : tous ordres, $0kl$: avec $k + l = 2n$, hhl : avec $l = 2n$

conduisent à deux groupes d'espace possibles : $P\,4_2bc$ ou $P\,4/mnc$.

L'étude de la structure est en cours.

Le tableau I donne le dépouillement d'un diffractogramme de Tl_4HgI_6 effectué avec la longueur d'onde du cuivre.

TABLEAU I.

hkl.	$d_{obs.}$	$d_{cal.}$	I.	*hkl.*	$d_{osb.}$	$d_{cal.}$	I.
110......	–	6,69	0	322......	2,278	2,278	6
101......	6,62	6,61	5	330......	2,225	2,229	8
200......	–	4,728	0	411......	–	2,226	0
002......	4,64	4,63	2	303......	2,204	2,202	2
210......	4,23	4,22	7	114......	–	2,190	0
211......	–	3,86	0	313......	–	2,149	0
112......	3,81	3,80	1	420......	2,111	2,110	11
220......	3,34	3,34	17	402......	–	2,106	0
202......	–	3,31	0	204......	–	2,081	0
212......	3,12	3,12	100	421......	–	2,062	0
310......	2,99	3,00	79	412......	2,052	2,051	11
301......	–	2,985	0	214......	2,024	2,028	<1
103......	2,93	2,93	6	332......	–	2,009	0
311......	2,86	2,84	<1	323......	1,995	1,995	4
222......	–	2,71	0	422......	–	1,924	0
320......	2,62	2,62	3	224......	1,902	1,902	2
321......	2,52	2,52	3	430......	–	1,891	0
312......	2,51	2,51	4	510......	1,851	1,854	1
213......	2,491	2,490	4	{ 501......	–	1,853 }	0
400......	2,361	2,358	6	{ 431......	–	– }	
004......	2,313	2,315	9	413......	1,837	1,838	3
				314......	1,829	1,828	15

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) F. GALLAIS, *Ann. Chim.*, 10, 1938, p. 117.

(2) J. A. A. KETELAAR, *Z. Krist.*, 80, 1931, p. 190.

(3) J. A. A. KETELAAR, *Z. Krist.*, 87, 1934, p. 436.

(4) R. W. ASMUSSEN et P. ANDERSEN, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 939.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*,
B. P. nº 319, *Grenoble*.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesures de sections efficaces de réactions* (n, $2n$) *produites par neutrons de* 14 MeV. Note (*) de M. **Claude Carles**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Les sections efficaces des réactions (n, $2n$) provoquées par des neutrons de 14 MeV sur les nuclides suivants : $^{31}_{15}P$, $^{54}_{26}Fe$, $^{107}_{47}Ag$ et $^{121}_{51}Sb$ ont été mesurées en utilisant une méthode d'excitation consistant à détecter en coïncidence les deux photons de 511 keV provenant de l'annihilation des positons émis. Les résultats sont en assez bon accord avec la théorie de l'évaporation.

Ce travail avait pour but de mesurer des sections efficaces de réactions (n, $2n$) par une méthode d'activation.

Les neutrons utilisés étaient produits par la réaction d (T, n) α et avaient une énergie de 14,1 MeV. Les deutons étaient envoyés sur une cible de tritium. Ils étaient accélérés à une énergie de 250 keV par un accélérateur électrostatique Sames.

Les réactions sur les nuclides suivants :

$^{31}_{15}P$, $^{54}_{26}Fe$, $^{79}_{35}Br$ (pris sous forme de Na Br);

$^{107}_{47}Ag$, $^{121}_{51}Sb$ (pris sous forme de Sb_2O_3)

ont été étudiées.

La constance du flux de neutrons était vérifiée par la détection de la particule α associée au neutron. Ce flux était mesuré à l'aide d'un disque témoin de cuivre de 2,5 cm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, placé dans le faisceau, toujours rigoureusement à la même place, et dont l'activité était mesurée à la fin de l'irradiation à l'aide d'un compteur Geiger-Müller. L'intensité était de l'ordre de 10^9 neutrons/s dans un angle solide de 4π.

Les échantillons étaient constitués par des disques de 2,5 cm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. Lorsqu'il s'agissait de poudres, elles étaient placées dans des boîtes d'aluminium de 0,5 mm d'épaisseur et dont les dimensions internes étaient celles des disques précédents. Les irradiations avaient une durée égale à cinq fois la période du corps formé dans la réaction (n, $2n$).

Pour la mesure de l'activité du corps après l'irradiation il était tiré parti du fait que le corps formé était émetteur β^+, les deux rayonnements γ de 511 keV provenant de l'annihilation d'un positon avec un électron étaient détectés en coïncidence.

De manière à réduire le plus possible les dimensions de la source, les échantillons actifs étaient placés entre deux plaques d'aluminium de 6 mm d'épaisseur. Ainsi, les rayons β^+ les plus énergiques obtenus au cours des expériences, étaient arrêtés. Cet ensemble était disposé entre deux cristaux d'iodure de sodium de 2,5 cm de diamètre et 2,5 cm de hauteur, placés à 180° l'un de l'autre, et accolés à deux photomultiplicateurs 53 A. V. P. Chacun de ces derniers était connecté à un amplificateur, puis à un sélecteur à un canal. Les deux circuits étaient ensuite reliés à un circuit de coïncidence dont le taux de résolution était $2\tau = 1,8\ \mu s$ et

dont la sortie était connectée à une échelle de comptage. Une échelle de comptage en dérivation permettait de mesurer le taux de comptage après chaque sélecteur. Le réglage de l'appareillage était réalisé à l'aide d'une source de ${}^{22}_{11}Na$.

Les mesures de sections efficaces ont été précédées d'une vérification précise des valeurs des périodes d'émission β^+ des nuclides produits.

Les sections efficaces étaient mesurées en valeur relative en prenant la section efficace $\sigma = 503 \pm 35$ mb, de la réaction ${}^{63}_{29}Cu\,(n, 2\,n)\,{}^{62}_{29}Cu$, comme référence. Cette valeur est la moyenne des résultats antérieurs qui concordent de façon satisfaisante [(1) à (4)].

Tout d'abord un échantillon de cuivre de 3 mm d'épaisseur et 2,5 cm de diamètre a été irradié en même temps que le témoin de cuivre. Puis les divers échantillons ont été irradiés en utilisant le même témoin de cuivre. Le fait que ces échantillons aient eu tous les mêmes dimensions et aient été utilisés exactement dans les mêmes conditions permettait d'éviter la détermination de l'angle solide sous lequel ils étaient vus par les détecteurs, ainsi que de l'efficacité de ces détecteurs.

La section efficace était calculée en utilisant la formule suivante :

$$\sigma(n, 2n) = \sigma(\mathrm{Cu})\,\frac{K_{in}\alpha'_1\,\alpha'_2\,N'}{\alpha_1\alpha_2 k(\mathrm{Cu})\,N\Gamma},$$

$\sigma\,(n, 2n)$, section efficace cherchée;

σ (Cu), section efficace de la réaction ${}^{63}_{29}Cu\,(n, 2n)\,{}^{62}_{29}Cu$;

K_{in}, taux de comptage du circuit de coïncidences à la fin de l'irradiation;

α_1, proportion de l'isotope considéré dans l'élément utilisé;

α'_1, proportion de ${}^{63}_{29}Cu$ dans le cuivre naturel (69,09 %);

α_2, proportion d'émission β^+ dans les émissions possibles du nuclide formé;

α'_2, proportion d'émission β^+ du ${}^{62}_{29}Cu$ (98,2 %);

k (Cu), taux de comptage du compteur Geiger-Müller à la fin de l'irradiation;

Γ, rapport déterminé lors de l'irradiation simultanée du témoin de cuivre et de l'échantillon de cuivre. C'est le rapport entre les taux de comptage à la fin de l'irradiation du circuit de coïncidences et du compteur Geiger-Müller;

N et N', nombre de noyaux respectivement dans l'échantillon étudié et dans l'échantillon de cuivre.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Réaction étudiée.	Q (MeV).	Section efficace mesurée (mb).	Section efficace calculée (mb).	$\frac{\sigma_{mes}}{\sigma_{calc}}$.
${}^{31}_{15}P\,(n, 2n)\,{}^{30}_{15}P$	−12,6	25 ± 5	40	0,62
${}^{54}_{24}Fe\,(n, 2n)\,{}^{53}_{24}Fe$	−13,8	10 ± 5,6	8	1,25
${}^{79}_{35}Br\,(n, 2n)\,{}^{78}_{35}Br$	−10,63	1337 ± 167	805	1,60
${}^{107}_{47}Ag\,(n, 2n\,{}^{106}_{47}Ag$	− 9,00	818 ± 75	1487	0,55
${}^{121}_{51}Sb\,(n, 2n)\,{}^{120}_{51}Sb$	− 9,27	1455 ± 74	1688	0,86

Les valeurs calculées ont été obtenues en utilisant la formule donnée par Weisskopf et Ewing ([5]) basée sur la théorie de l'évaporation :

$$\sigma(n, 2n) = \sigma_c(n)\left[1-\left(1+\frac{\Delta E}{\theta}\right)e^{-\frac{\Delta E}{\theta}}\right],$$

$\sigma_c(n)$, section efficace de formation du noyau composé;
ΔE, excès d'énergie du neutron sur le seuil de la réaction;
θ, température nucléaire du noyau résiduel.

Un avantage assez important de cette méthode résidait dans la constance de la géométrie utilisée et de l'efficacité des compteurs. L'intervention des neutrons thermiques était considérée comme négligeable car, au cours des mesures de périodes, il n'est apparu aucune période correspondant à des nuclides formés par réaction (n, γ). Et les neutrons de 3 MeV de la réaction $d(d, n)\,^3_2He$ avaient une énergie beaucoup trop en dessous des seuils de réaction pour pouvoir intervenir. Les causes d'incertitude les plus importantes provenaient des fluctuations statistiques.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

([1]) S. G. FORBES, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1309.
([2]) E. B. PAUL et R. L. CLARKE, *Can. J. Phys.*, 31, 1953, p. 267.
([3]) J. L. FOWLER et J. M. SLYE, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 187.
([4]) C. S. KHURANA et H. S. HANS, *Nucl. Phys.*, 28, 1962, p. 560.
([5]) V. F. WEISSKOPF et D. H. EWING, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 472.

(*Laboratoire de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Le rayonnement γ associé à la transmutation de l'ytterbium* 166 *en thulium* 166. Note (*) de MM. **Pierre Paris** et **François David**, présentée par M. Francis Perrin.

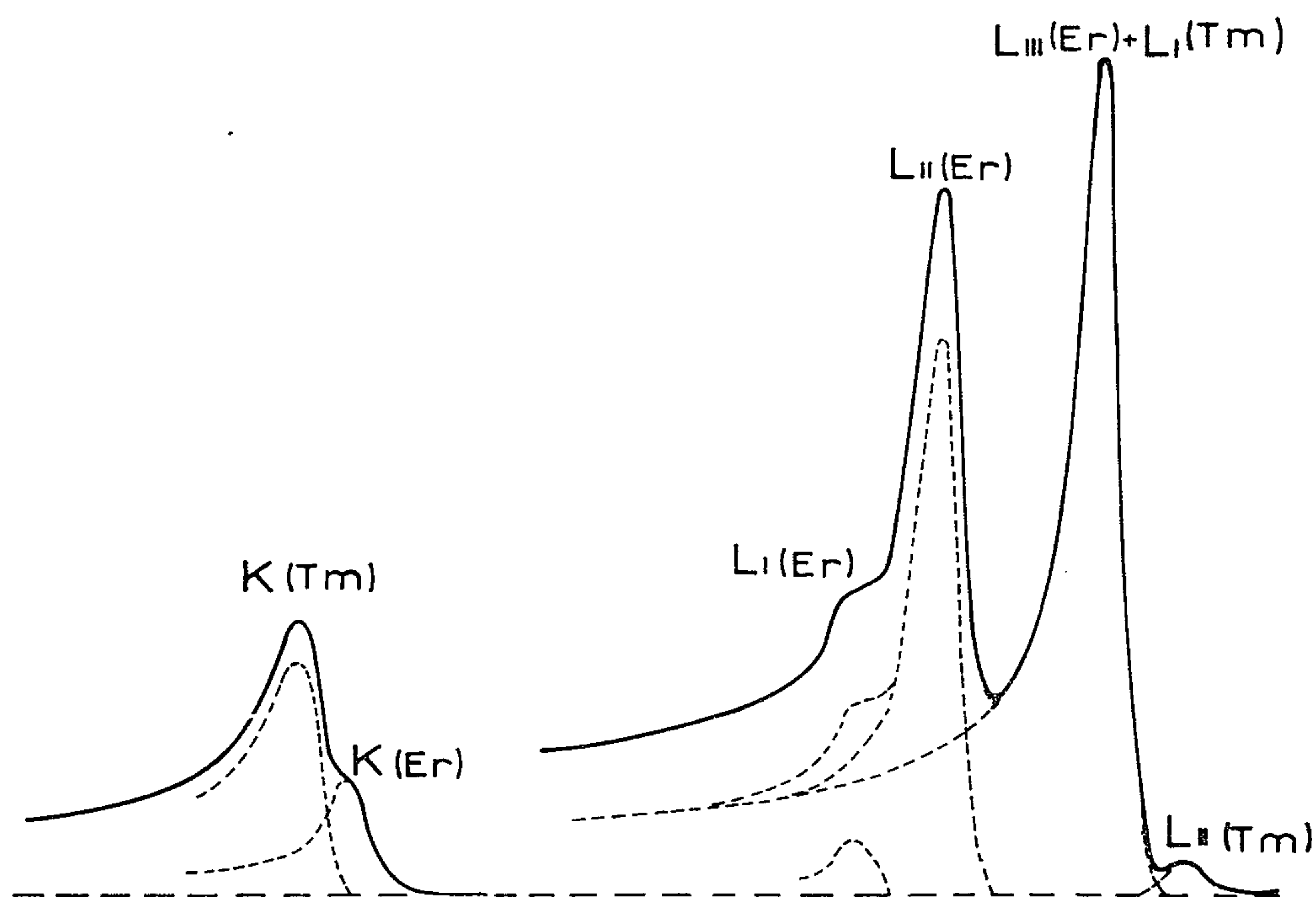
La seule transition connue dans ^{166}Tm est étudiée par spectrographie β. Elle est interprétée comme étant de caractère dipolaire magnétique pur.

Les rayonnements émis lors de la décroissance de ^{166}Yb dans la filiation ^{166}Yb (58 h) → ^{166}Tm (7,7 h) → ^{166}Er ont été examinés à l'aide d'un compteur γ à scintillations, suivi d'un analyseur multicanaux d'une part, et d'un spectrographe β semi-circulaire d'autre part. Les sources étaient obtenues par réaction (*p*, 4*n*) sur de l'oxyde de thulium dans le synchro-cyclotron d'Orsay, l'ytterbium étant ensuite extrait par amalgamation ([1]). Le spectre γ de ^{166}Yb a pu être obtenu sans ambiguïté grâce à une séparation des masses 166 réalisée avec le séparateur d'isotopes d'Orsay et suivie immédiatement de la séparation chimique ytterbium-thulium. Les périodes observées : 57,5 ± 1 h, 7,5 ± 0,2 h sont en accord avec les valeurs 58 h, 7,7 h généralement admises, la période 54 h parfois citée semblant trop courte. Le spectre γ enregistré avant que la montée du thulium soit importante révèle un seul γ d'énergie proche de 82 keV, confirmant ainsi les observations antérieures [([2]), ([3])].

Le spectre d'électrons de conversion du mélange ^{166}Yb + ^{166}Tm déjà étudié à l'aide de spectromètres β par Grigor'ev et coll. ([4]), puis Brabet et coll. ([5]), a pu être enregistré photographiquement entre 20 et 100 keV avec une résolution meilleure qui a permis de mieux distinguer les raies de conversion de deux rayonnements γ d'énergies très proches; l'un correspondant à la transition aperçue ci-dessus dans ^{166}Tm, l'autre à la transition bien connue ([6]) conduisant du premier niveau 2^+ au niveau fondamental 0^+ de ^{166}Er. Les énergies respectives de ces γ : 82,0 ± 0,1 keV dans Tm, 80,3 ± 0,1 keV dans Er sont à comparer avec celles obtenues par Grigor'ev et coll. : respectivement 81,0 et 79,4 keV. Les raies K de conversion, distantes de moins de 0,2 keV, sont en particulier séparées et se placent en sens inverse de celui supposé par Brabet, la raie K de Er, la moins intense, ayant l'énergie la plus grande. La figure montre le densitogramme des raies K et L d'un des spectres obtenus. Le tableau donne les caractéristiques des raies K et L observées, appartenant à ces deux transitions.

Énergies (keV).	Intensités relatives.	Attributions.
$22,7_3$	45 ± 2	K (Tm)
$22,9_1$	22 ± 1	K (Er)
$70,5_0$	10 ± 2	L_I (Er)
$70,9_7$	110 ± 3	L_{II} (Er)
$71,8_8$	166 ± 2	L_{III} + L_I (Tm)
$72,3_3$	6 ± 0,5	L_{II} (Tm)
~ 73,3	Très faible < 1	L_{III} (Tm)

Dans chaque groupe K et L, les corrections de rayons et d'énergies sont faibles, mais le rapport K/L ne peut être obtenu directement avec précision, par suite surtout de l'absorption dans la source due à la matière résiduelle. La transition de 80,4 keV dans Er est bien connue comme étant un E_2 dont le rapport théorique des coefficients de conversion L_{II} et L_{III} est (7) $L_{II}/L_{III} = 0,96$. Utilisant ce rapport pour



décomposer la raie double L_{III} (Er) + L_{I} (Tm), on obtient les proportions $L_I/L_{II}/L_{III}$ (Tm) = $100/10,1 \pm 1,7/< 2$, seulement explicables par une transition essentiellement composée de M_1 (rapports théoriques correspondants : 100/8,1/1,3); la proportion de E_2 d'après les valeurs théoriques et la proportion maximale observée de L_{III}, étant inférieure à 4.10^{-3}. Il semble donc qu'il s'agisse d'un M_1 pratiquement pur, ce qui confirme et précise les résultats antérieurs.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) F. David, *Thèse de 3e cycle*, Orsay (sous presse).

(2) V. I. Baranovskii et V. N. Pokrovskii, *Izvestia Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. fiz., 23, 1959, p. 819.

(3) A. Jasinski, J. Kownacki, H. Lancman, K. Ludziejewski, S. Chojnacki et I. Yutlandov, *Nucl. Phys.*, 41, 1963, p. 303.

(4) E. P. Grigor'ev, B. S. Dzhelepov et A. V. Zolotavin, *Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R.*, Ser. fiz., 23, 1959, p. 188.

(5) V. Brabet, K. Y. Gromov, B. S. Dzhelepov, A. G. Dmitriev et V. A. Morozov, *Izvestia Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. fiz., 23, 1959, p. 812.

(6) R. G. Wilson et M. L. Pool, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 262.

(7) M. E. Rose, *Internal conversion coefficients*, Amsterdam, 1958.

(*Centre de Spectrométrie nucléaire et de Spectrométrie de masse du Centre National de la Recherche Scientifique et Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire à Orsay.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Réactivité des halogénures aliphatiques en fonction de la longueur de chaîne dans des réactions de substitution nucléophile par carbocation.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Delpuech**, présentée par M. Paul Pascal.

L'énergie d'activation des réactions de solvolyse des bromures de n-alcoyle $C_nH_{2n+1}Br$ dans l'acide formique faiblement aqueux croît brusquement de $n = 4$ à $n = 5$, et reste sensiblement constante au-delà.

Ces expériences ont pour but d'examiner la réactivité d'une série de bromures primaires de n-alcoyle C_nH_{2n+1} dans une réaction monomoléculaire par carbocation, lorsque n varie de 4 à 10, et de la comparer au cas d'une réaction bimoléculaire effectuée sur les mêmes corps, cas qui a fait l'objet d'une Note précédente ([1]).

Des travaux exposés précédemment [([2]), ([3])] ont fixé les conditions expérimentales adoptées. La réaction type choisie est une solvolyse par l'acide formique faiblement aqueux. Nous avons établi que l'étape déterminante était la formation d'un état de transition comportant six molécules d'acide formique et aboutissant à un carbocation. Une composante bimoléculaire s'ajoutant par addition d'eau, nous avons opéré pour quatre teneurs en eau a différentes ($a = 1,5$; 2,5; 3,5; 4,5 moles/l). Les températures de travail sont : 72,4, 80, 88 et 95,2°C et les concentrations en bromure organique de 0,01 mole/l. Le tableau I résume les constantes de vitesse k obtenues qui, pour un même bromure, vérifient plusieurs relations de linéarité : de k en fonction de a pour une température T fixée, et de $\log k$ en fonction de $1/T$.

Tableau I.

Constantes de vitesse dans l'acide formique ($10^7\ s^{-1}$).

T (°C).	a.	$n = 4$.	$n = 5$.	$n = 6$.	$n = 7$.	$n = 8$.	$n = 9$.	$n = 10$.
72,4	1,5.....	1,95	1,94	2,27	2,26	2,30	2,15	2,15
	2,5.....	2,32	2,26	2,62	2,55	2,68	2,46	2,46
	3,5.....	2,65	2,58	2,97	2,93	3,07	2,80	2,78
	4,5.....	3,01	2,94	3,35	3,33	3,49	3,12	3,09
80	1,5.....	3,93	4,27	4,71	4,62	4,74	4,62	4,45
	2,5.....	4,66	4,85	5,48	5,23	5,38	5,31	5,18
	3,5.....	5,35	5,50	6.24	5,99	6,20	6,03	5,83
	4,5.....	6,08	6,04	7,18	6,84	7,11	6,77	6,57
85	1,5.....	7,95	8,97	10,52	10,45	10,7	10,22	9,73
	2,5.....	9,45	10,1	12,02	11,70	12,2	11,25	11,04
	3,5.....	10,85	11,8	13,6	13,45	13,8	12,80	12,52
	4,5.....	12,30	13,1	15,33	15,24	15,6	14,30	14,10
95,2	1,5.....	14,8	17,6	19,12	18,93	19,80	19,3	18,2
	2,5.....	17,4	20,4	22,05	22,44	22,94	22,3	21,6
	3,5.....	20,0	23,4	25,10	26,05	26,80	25,2	24,7
	4,5.....	22,6	25,6	28,19	29,35	29,73	28,15	28,0

La première relation permet d'extrapoler la valeur k_0 de k pour un milieu anhydre (impossible à atteindre directement) à chaque température; on pourrait ainsi obtenir l'énergie d'activation E en milieu anhydre. Cette méthode a l'inconvénient d'accumuler les erreurs sur les extrapolations. Il vaut mieux se fonder sur le fait soigneusement établi ([3]) dans le cas de C_4H_9Br que E est constante pour de petites quantités d'eau dans l'acide formique. On calcule donc E pour chaque valeur de a, et l'on prend la moyenne arithmétique $\bar{E}$ des quatre valeurs : $E_{1,5}$; $E_{2,5}$; $E_{3,5}$; $E_{4,5}$, obtenues. On a ainsi des valeurs sûres de E à $\pm$ 0,1 kcal (tableau II).

Nous ne disposons pas de la même facilité pour l'entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$, où l'amplitude des erreurs ne permet ni de prendre une moyenne, ni de faire une extrapolation pour $a = 0$. Les valeurs $\Delta S^{\neq}_{1,5}$; $\Delta S^{\neq}_{2,5}$; $\Delta S^{\neq}_{3,5}$; $\Delta S^{\neq}_{4,5}$ du tableau II seront donc moins sûres que $\bar{E}$ qui résulte d'une moyenne. On peut vérifier que, comme dans le cas des expériences dans le diméthylsulfoxyde, on obtient un alignement de $\Delta S^{\neq}$ en fonction de E pour chaque valeur de a. On obtient des droites parallèles dont la pente β est de 0,0034 (correspondant à une température isocinétique de 16°C), la même que dans le cas précédent. On arrive à cette curieuse constatation que β ne semble dépendre ni du solvant ni du mécanisme de réaction.

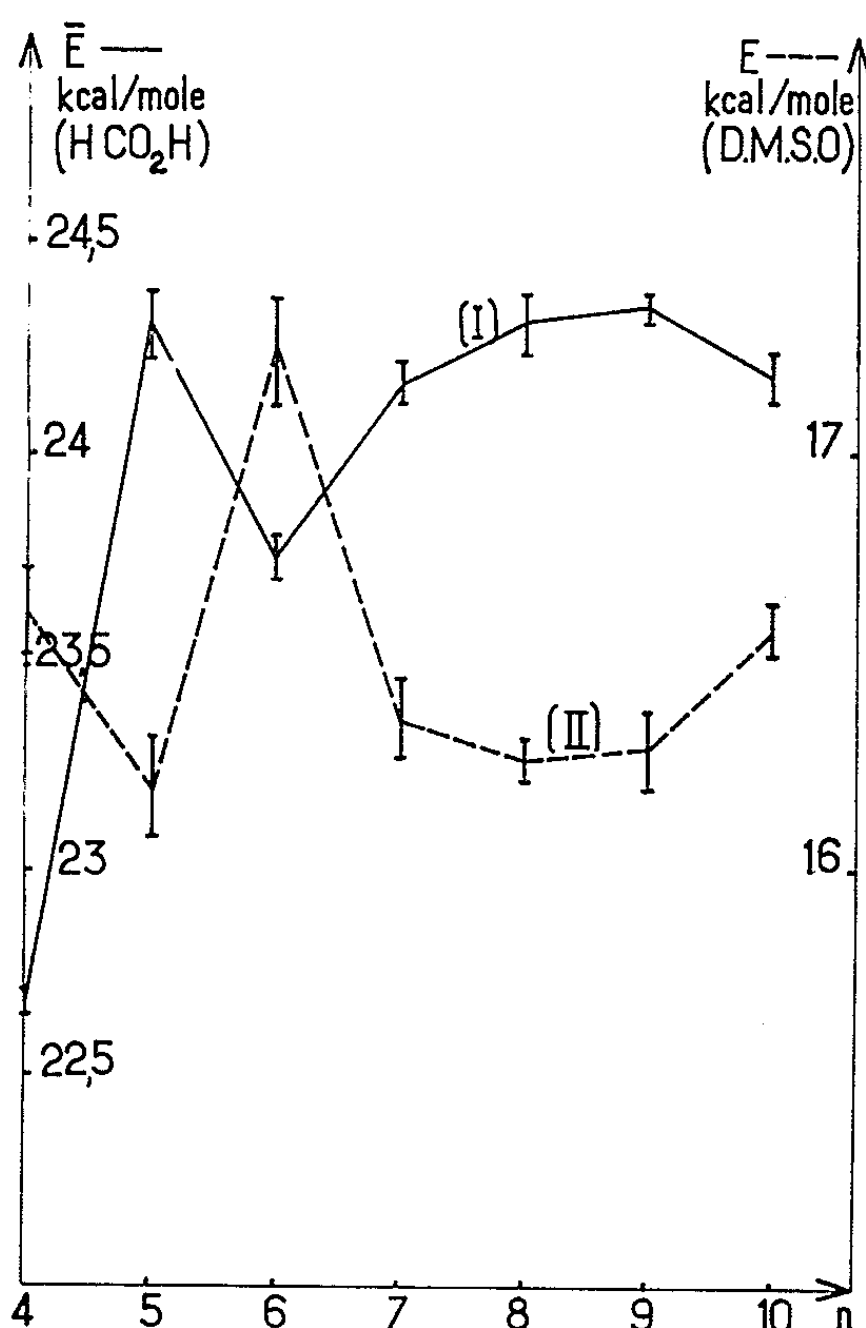
TABLEAU II.

Énergies et entropies d'activation.

	Énergies d'activation (kcal.moles).					Entropies d'activation (cal.mole^{-1}.°K^{-1}).			
n.	$E_{1,5}$.	$E_{2,5}$.	$E_{3,5}$.	$E_{4,5}$.	$\bar{E}$.	$\Delta S^{\neq}_{1,5}$.	$\Delta S^{\neq}_{2,5}$.	$\Delta S^{\neq}_{3,5}$.	$\Delta S^{\neq}_{4,5}$.
4...	22,75	22,61	22,73	22,66	22,68	23,74	23,76	23,17	23,11
	± 0,15	± 0,12	± 0,12	± 0,14	± 0,03	± 0,42	± 0,35	± 0,33	± 0,41
5...	24,51	24,26	24,41	24,04	24,31	18,64	19,04	18,36	19,19
	± 0,54	± 0,19	± 0,27	± 0,18	± 0,08	± 0,54	± 0,75	± 0,29	± 0,52
6...	23,81	23,76	23,76	23,66	23,75	20,35	20,19	19,94	20,0
	± 0,30	± 0,22	± 0,18	± 0,20	± 0,05	± 0,82	± 0,59	± 0,52	± 0,54
7...	23,69	24,12	24,23	24,15	24,17	20,69	19,23	18,61	18,61
	± 0,27	± 0,04	± 0,05	± 0,02	± 0,05	± 0,77	± 0,12	± 0,16	± 0,06
8...	24,62	23,80	24,29	24,52	24,31	18,05	20,03	18,39	17,52
	± 0,41	± 0,30	± 0,30	± 0,27	± 0,07	± 0,90	± 0,50	± 0,80	± 0,76
9...	24,43	24,37	24,30	24,31	24,35	18,97	18,90	18,82	18,58
	± 0,16	± 0,11	± 0,13	± 0,10	± 0,03	± 0,60	± 0,74	± 0,70	± 0,89
10...	24,04	24,07	24,21	24,28	24,18	20,10	19,75	19,11	18,34
	± 0,09	± 0,12	± 0,13	± 0,20	± 0,06	± 0,12	± 0,50	± 0,45	± 0,55

$\Delta S^{\neq}$ n'est donc pas, à la fois à cause de cet effet de compensation et de sa variation irrégulière avec a, un paramètre caractéristique de la réaction. La comparaison s'effectuera sur les valeurs de $\bar{E}$ en fonction de n. La courbe (I) de la figure donne l'allure de cette variation. Le fait

le plus saillant est la brusque augmentation de $\bar{E}$ (1,6 kcal/mole) lorsque n varie de 4 à 5, suivie, mis à part une légère chute pour $n = 6$, d'une constance de $\bar{E}$. Ceci est à rapprocher du cas de la réaction bimoléculaire dans le diméthylsulfoxyde (D. M. S. O.) (courbe II). Dans ce cas, la discontinuité se produit de $n = 5$ à $n = 6$. Si l'on fait intervenir un repliement de la molécule, le groupe méthyle terminal du bromure organique viendrait au voisinage de la liaison C—Br, entourée dans son état de transition de six molécules d'acide formique. Le volume réactionnel Vr serait beaucoup



plus vaste que dans le D. M. S. O., où les semi-liaisons C—Br et C—OH de l'état de transition sont peu solvatées. Il est clair que le groupe CH_3 ne pourra venir se placer dans le volume Vr, par repliement de la molécule, *qu'à partir d'une certaine valeur* n_m *de* n, *d'autant plus faible que* Vr *est plus grand.* Il est logique de trouver une valeur n_m plus faible pour l'acide formique ($n_m = 5$) que pour le D. M. S. O. ($n_m = 6$).

Cette étude suggère donc, en conclusion, un moyen d'évaluer le volume réactionnel autour d'une molécule aliphatique primaire dans son état de transition, par l'examen de la variation de E en fonction de la longueur de chaîne et recherche de la valeur de n_m. Le lien entre Vr et l'allure cinétique de la réaction a déjà été établi ([4]) : la loi cinétique de substitution

a l'aspect bimoléculaire pour les valeurs de Vr faibles par rapport au volume offert à une molécule de réactif, et un aspect monomoléculaire dans le cas contraire.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) A. Kirrmann et J.-J. Delpuech, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 127.

(2) J.-J. Delpuech, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2426.

(3) J.-J. Delpuech, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 934.

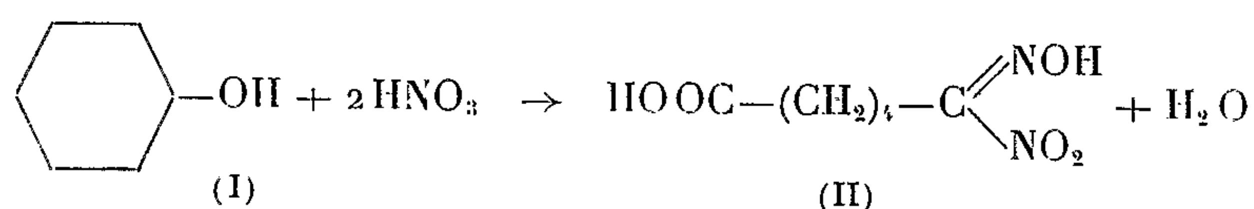
(4) M. L. Bird, E. D. Hughes et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 634.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CATALYSE. — *Préparation de la monoadipamidine par hydrogénation catalytique de l'acide adipomononitrolique.* Note (*) de MM. **Daniel Lonchamp** et **Pierre Baumgartner**, présentée par M. Georges Chaudron.

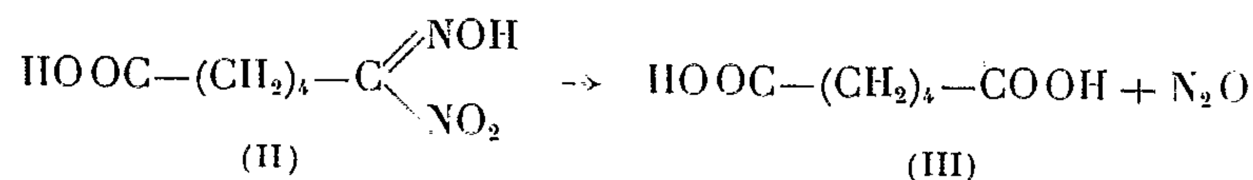
L'hydrogénation catalytique exhaustive dans des conditions bien précises de température, de pression et de pH de l'acide adipomononitrolique conduit dans son stade ultime à une amidine dont les propriétés s'apparentent à celles des amino-acides : la monoadipamidine.

L'acide 6-nitro 6-hydroxyimino hexanoïque (monoadiponitrolique) (II) est obtenu par oxydation nitrique contrôlé du cyclohexanol selon Godt et Quinn ([1]).



Nous avons mis au point une méthode continue, à température rigoureusement constante et capable d'une grande productivité. La brièveté du temps de séjour des réactifs dans la zone réactionnelle évite la décomposition de l'acide monoadiponitrolique formé d'où d'excellents rendements.

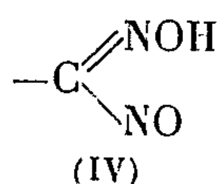
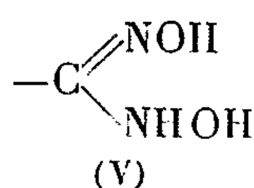
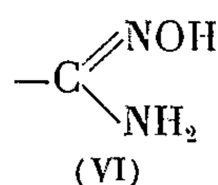
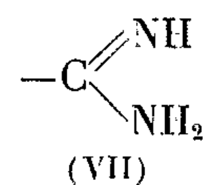
Cet acide est un solide peu stable qui se décompose lentement à froid en acide adipique rapidement à chaud ou en milieu acide, selon



Il nous est paru plus intéressant de conserver à la molécule son caractère bifonctionnel asymétrique puisque de telles molécules sont des matières premières très demandées surtout si l'une au moins des fonctions est une fonction azotée.

Notre but est donc de rechercher un moyen pour transformer le groupement nitrolique instable $C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NOH}{\searrow NO_2}}$ en un groupement azoté stable et plus réactif susceptible d'applications industrielles.

Un de ces moyens est la réduction : par hydrogénation progressive de la fonction nitrolique, on peut théoriquement obtenir tous les stades intermédiaires

Effectivement, en faisant varier les conditions opératoires, nous sommes parvenus à isoler les fonctions oxyamino-hydroxyimino (V) et amino-hydroxyimino (VI) cette dernière étant déjà obtenue par Godt et Quinn ([1]) qui opèrent en milieu acétique sous pression normale et avec un catalyseur au platine.

Dans cette Note, nous ne décrivons que l'hydrogénation catalytique de l'acide monoadiponitrolique qui conduit directement à l'amidine correspondante (VII).

La fragilité de l'acide monoadiponitrolique impose nécessairement des conditions d'hydrogénation très étroites.

— La température ne doit pas dépasser 20° car la vitesse de décomposition de l'acide nitrolique, faible à froid, devient très grande à chaud et supérieure à la vitesse d'hydrogénation. Si l'on chauffe au-dessus de 40° on ne forme que de l'acide adipique;

— Une solution d'acide nitrolique seul ($pH \simeq 4$) ne donne que de médiocres taux de conversion en produit hydrogéné. Les meilleurs rendements ont été obtenus en hydrogénant une solution neutre ou légèrement alcaline à un pH compris de préférence entre 6 et 9.

— L'hydrogénation ne peut avoir lieu qu'en solution diluée. En effet, jusqu'à présent, l'amidine s'est révélée être insoluble dans tous les solvants organiques usuels quelle que soit la température. En milieux aqueux, neutre ou légèrement acide ou basique, elle n'est soluble qu'à chaud. Comme nous venons de le voir la réaction d'hydrogénation a forcément lieu à basse température sinon nous décomposons le réactif. Il s'ensuit que l'amidine précipite du milieu au cours de sa formation quel que soit le solvant et enrobe le catalyseur. Pour de grandes concentrations, la suspension devient trop dense, le catalyseur noyé dans une masse solide perd son activité.

On hydrogène donc sous pression à température ambiante et en solution diluée. Par exemple, on dissout 95 g (0,5 mole) d'acide nitrolique dans 500 ml d'eau et neutralise avec quelques millilitres d'une solution ammoniacale à 10 %. On agite avec 1 g de nickel de Raney (ou 0,5 g de Pt/C à 5 %) sous une pression d'hydrogène comprise entre 80 et 100 kg/cm^2 et en maintenant la température du réacteur au-dessous de 20°. La réaction s'arrête lorsqu'il s'est fixé 2 moles d'hydrogène (4 moles par mole de nitrolique). Par chauffage de la suspension, l'amidine passe en solution et se sépare ainsi du catalyseur. Elle contient un peu d'acide adipique éliminé par recristallisation dans l'eau chaude.

La monoadipamidine est un solide blanc à caractère amphotère, insoluble à toute température dans les solvants commerciaux usuels. Elle se dissout dans les solutions acides ou alcalines froides par formation de sels. Infusible, elle se décompose à partir de 260°.

Le pH de son point isoélectrique est $pH_i = 7,75$.

Analyse élémentaire :

	C.	H.	O.	N.
Théorique...........	50,0	8,33	22,22	19,44
Trouvé..............	49,66	8,35	23,09	19,09

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) H. C. Godt et J. F. Quinn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1461-1464.

(Institut français du Pétrole,
Département de Thermodynamique et Cinétique chimique appliquées,
Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Quelques résultats concernant la précipitation dans les alliages* Fe-Ti, Fe-Ti-Si, *et* Fe-Ti-Ni. Note (*) de MM. **Jean-Paul Hénon, Jack Manenc** et **Charles Crussard**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des alliages à base de fer durcis par le titane a montré que la présence de silicium ou de nickel favorise l'existence d'un stade de pré-précipitation.

Le titane est un des éléments importants permettant le durcissement des alliages à base de fer. On l'emploie dans les aciers austénitiques et dans les aciers ferritiques. Divers travaux ont déjà été consacrés à ces derniers [(1) à (4)] : la précipitation de la phase Fe_2Ti dans la solution solide α, conformément au diagramme d'équilibre Fe-Ti, produit un durcissement. Une teneur élevée en titane est nécessaire (5 à 6 % en poids). La teneur nécessaire pour obtenir un durcissement donné est plus faible en présence de silicium ou de nickel (1). C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de la structure d'alliages Fe-Ti, Fe-Ti-Si, Fe-Ti-Ni, préparés à partir de métaux purs (0,001 % carbone, 0,006 % oxygène).

Alliages binaires Fe-Ti. — La phase Fe_2Ti peut précipiter pour une teneur en titane comprise entre 2,5 et 9 % en poids (4). Sa maille est hexagonale avec arrangement ordonné des deux sortes d'atomes, donc assez différente de la maille du fer α cubique centrée. Les courbes de dureté en fonction du temps de revenu isotherme comportent une « période d'incubation » [(1), (4)]. Les précipités visibles au microscope après un vieillissement de longue durée à haute température, ont une forme parallélépipédique (4).

Nous avons utilisé un alliage à 5 % de titane en poids. Les échantillons ont été homogénéisés (16 h à 1250°C) et trempés à l'eau. La diffraction des rayons X ne montre pas de stade de pré-précipitation. Les taches de diffraction de la phase Fe_2Ti apparaissent progressivement sur les diagrammes. Elles ne présentent pas d'élargissement notable. Les précipités apparaissent sur les joints de grains ainsi que sur les défauts intragranulaires (dislocations et sous-joints de polygonisation). Ils ont la forme d'aiguilles qui croissent en faisceaux et dendrites. L'orientation des aiguilles semble assez simple : elle pourrait correspondre très approximativement aux directions $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et peut-être $\langle 111 \rangle$ du réseau de la matrice. L'étude des relations d'orientation est en cours.

L'évolution de la précipitation est en bon accord avec la forme des courbes de dureté mentionnées plus haut et également avec les courbes dilatométriques.

Delbart et Constant ont signalé ([3]) un stade de pré-précipitation vers 550-600°C. Nous ne l'avons pas décelé, mais il faut rappeler que l'alliage utilisé par ces auteurs contenait 0,8 % de silicium, élément qui favorise l'existence d'un stade de pré-précipitation comme nous allons le voir.

Alliages Fe-Ti-Si. — Nous avons choisi un alliage à 1,5 % de titane et 3,6 % de silicium déjà étudié par Wasmuht ([4]). Les échantillons sont homogénéisés (16 h à 1250°C et trempés à l'eau). Les courbes de dureté en fonction du temps de vieillissement isotherme, comportent un maximum ([3]). La dureté augmente dès le début du traitement, sans période d'incubation.

La diffraction des rayons X montre l'existence d'un stade de pré-précipitation. Les taches de la matrice sont bordées de taches satellites, surtout après un revenu de 16 h à 550°C. Ces taches satellites sont mal résolues. Les domaines de pré-précipitation ont sans doute une forme assez ramassée. Les diagrammes comportent des taches supplémentaires diffuses qui pourraient être dues à une phase métastable de structure voisine de celle de la matrice, mais ordonnée. L'étude de cette structure est en cours. Les satellites se rapprochent des taches de la matrice lorsque le vieillissement se poursuit. Ils finissent par venir se confondre avec elles. Les réflexions de la phase Fe_2Ti apparaissent ensuite. Des aiguilles sont visibles au microscope optique pour un temps de maintien de 30 mn à 800°C.

Alliages Fe-Ti-Ni. — L'étude s'est révélée difficile sur un premier alliage qui contenait 2 % de titane et 7 % de nickel. Cet alliage comporte en effet un point de transformation γ — α et après trempe les grains cristallins sont petits et perturbés. C'est pourquoi nous avons étudié surtout un alliage Fe-8 % Ti-10 % Ni. Les échantillons ont été homogénéisés (16 h à 1200°C) et trempés à l'eau. La structure est alors cubique centrée. Les diagrammes de diffraction présentent une diffusion anormale des rayons X pour les traitements de revenu effectués entre 550 et 650°C. Les taches de la matrice sont bordées de satellites dissymétriques en intensité. Des traînées diffuses apparaissent pour des vieillissements de longue durée. Elles semblent liées aux réflexions des phases Ni_3Ti ou Fe_2Ti qui apparaissent presque simultanément et coexistent à 700°C. Par contre la phase Ni_3Ti disparaît rapidement au profit de la phase Fe_2Ti aux températures supérieures à 750°C. On ne la détecte plus à 900°C. Les courbes de dureté sont comparables aux courbes qu'on obtient avec l'alliage au silicium (pas de période d'incubation). On décèle cependant après le maximum de dureté ([6]), un décrochement qui pourrait être relié à la précipitation de l'une des deux phases, vraisemblablement à Fe_2Ti.

Ainsi les résultats de cette étude préliminaire montrent l'existence de phénomènes nouveaux : stade de pré-précipitation dû sans doute à l'appa-

rition de phases métastables, précipitation par germination des phases d'équilibre. Ils permettent dès maintenant d'expliquer l'allure générale des courbes de dureté trouvées antérieurement.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) R. WASMUHT, *Arch. Eisenhuttenwesen*, 1931, p. 45.

(2) H. WITTE et H. J. WALLBAUM, *Z. Metall.*, 30, n° 3, 1938, p. 100.

(3) A. CONSTANT et G. DELBART, *Rev. de l'Instituto del Hierro y del Acero*, 8, n° 39, 1955.

(4) G. R. SPEICH, *Trans. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 850.

(5) 550 Vickers pour un vieillissement de 60 h à 550°C.

(6) 650 Vickers pour un vieillissement de 60 h à 550°C.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de copolymères greffés à l'aide de polymères polycarbanioniques.* Note (*) de MM. **Gilbert Goutière** et **Jean Golé**, présentée par M. Georges Champetier.

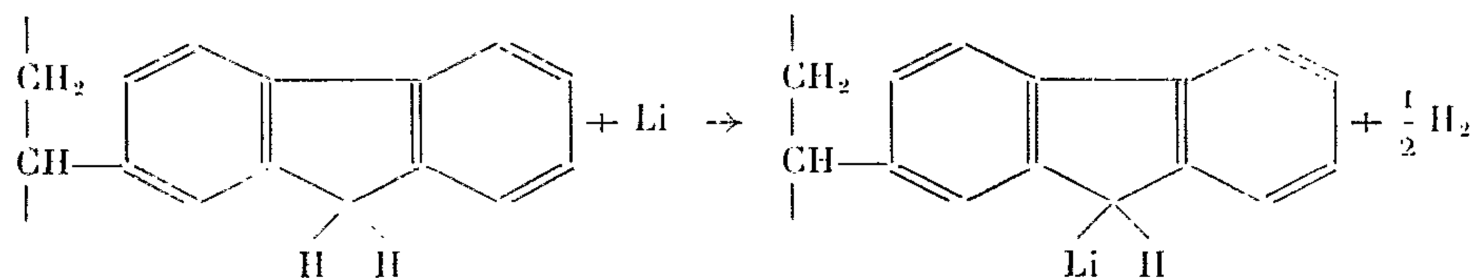
Le polyvinyl-2-fluorène peut fixer les métaux alcalins par substitution en milieu tétrahydrofuranne anhydre. Les polymères métallés ainsi obtenus et particulièrement les polymères lithiés, sont capables de fixer par greffage anionique certains monomères vinyliques. Les auteurs ont ainsi préparé le copolymère greffé polyvinylfluorène-polyméthacrylate de méthyle.

Le fluorène sodé et le fluorène lithié ont été utilisés par divers auteurs en vue de polymériser par voie anionique certains monomères vinyliques [1]. Dans cette polymérisation, le groupe fluorényl de l'initiateur reste fixé à la chaîne du polymère obtenu. Il était intéressant de chercher à reproduire cette réaction sur des polymères contenant le noyau fluorényl; le polymère métallé ainsi obtenu serait alors capable de provoquer la polymérisation d'autres monomères vinyliques en les fixant par greffage. Il y aurait là une méthode de préparation de nouveaux polymères greffés que nous avons essayé de réaliser sur le polyvinyl-2-fluorène.

Ce monomère vinylique a été préparé par acétylation du fluorène, hydrogénation, puis déshydratation du carbinol obtenu par le sulfate acide de potassium, selon la méthode de Reversehl et Ray [2].

Ce produit se polymérise facilement en émulsion par voie radicalaire [3] : on met en solution benzénique concentrée le monomère, qui est solide et l'on émulsionne cette solution dans l'eau selon les méthodes habituelles. Nous avons de plus réalisé la polymérisation de ce monomère en solution dans le chlorobenzène sous l'influence de BF_3. Le polymère obtenu est fluorescent. Les masses molaires en nombre des produits préparés varient entre 20 000 et 45 000; elles ont été mesurées par la méthode osmotique, la fluorescence de ces corps nous interdisant toute mesure de diffusion de lumière.

La métallation directe du polymère en solution dans le tétrahydrofuranne (THF) est très lente. L'utilisation d'un agent de métallation tel que le naphtalène-sodium ou le naphtalène-lithium dans le même milieu donne de meilleurs résultats. La coloration de ce réactif vire immédiatement du vert au rouge orangé lorsqu'on l'introduit dans la solution de polymère. Pour des polymères de masse molaire 25 000, nous avons arrêté la réaction au bout de 4 h. Par analogie avec la réaction des métaux alcalins sur le fluorène nous proposons le schéma réactionnel suivant :



Ce schéma est corroboré par le fait que le polymère initial et le polymère régénéré par hydrolyse à partir du produit lithié possèdent tous deux le même spectre infrarouge.

L'action de l'anhydride carbonique conduit à un polymère polycarboxylate de lithium, puis par traitement par un acide à un polymère polycarboxylé dont on peut doser les fonctions carboxyles. A cet effet nous avons employé comme milieu réactionnel l'alcool benzylique qui a l'avantage de dissoudre à la fois le produit macromoléculaire et la potasse. Après chauffage prolongé à reflux, on dose la potasse en retour. Le taux maximal de métallation obtenu a été de 65 %.

Des mesures de masse molaire par osmose nous ont montré qu'au cours de la métallation se produisait une légère dégradation du produit. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	Masse molaire. Avant métallation.	Masse molaire. Après métallation.	Dégradation (%).	Métallation (%).
Produit 1	28 000	24 000	14	50
» 2	32 000	28 500	11	50
» 3	30 000	30 000	14	50

Puisque le fluorényl-lithium est capable d'initier la polymérisation de nombreux monomères vinyliques (¹), il y a lieu de supposer qu'il en sera de même pour la polyvinylfluorényl-lithium. On s'est proposé de vérifier si les nouvelles chaînes étaient bien greffées au squelette initial du polyvinylfluorène. Le monomère vinylique que nous avons choisi pour notre étude est le méthacrylate de méthyle. Ce produit parfaitement desséché est introduit goutte à goutte dans la solution de polymère lithié. On observe un important dégagement de chaleur, la coloration du milieu réactionnel vire du rouge au jaune. Partant de 2 g de polyvinylfluorène et de 20 g de méthacrylate de méthyle, nous obtenons 20 à 21 g d'un nouveau polymère. Des mesures de masses molaires nous permettent d'assurer qu'il y a greffage :

	Polyvinylfluorène. Poids (g).	Polyvinylfluorène. M initiale.	Polyvinylfluorène. Métallation (%).	Polyvinylfluorène. M après dégradation.	Méthacrylate de méthyle (g).	Polymère obtenu (g).	Masse molaire calculée.	Masse molaire obtenue
Essai 1	2	25 000	50	23 000	20	20.5	230 000	150 000
» 2	2	32 000	50	28 000	20	21	285 000	170 000

Les masses molaires mesurées sont inférieures à celle qu'on devrait obtenir s'il y avait purement et simplement greffage. Mais on doit tenir compte du fait que s'il y avait transfert, les masses molaires obtenues seraient de l'ordre de 3 000. Il y a donc bien greffage, vraisemblablement accompagné d'une certaine dégradation de la chaîne principale. Dans cette

hypothèse un calcul simple montre que les greffons sont de l'ordre d'une vingtaine d'unités structurales.

Dans ce travail, nous avons donc polymérisé le vinyl-2-fluorène, métallé le polymère par le lithium et le sodium, et utilisé ces polymères lithiés pour réaliser des polymères greffés par voie anionique. C'est ainsi que nous avons en particulier préparé le copolymère greffé vinyl-2-fluorène, polyméthacrylate de méthyle.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) R. K. GRAHAM, D. L. DUNKELBERGER et E. S. COHN, *J. Polym. Sc.*, 42, 1960, p. 501; D. L. GLUSKEN, E. STILES et B. YONCESKIL, *Ibid.*, 49, 1961, p. 297.

(2) REVERSEHL et RAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 837; D. MOWRY, M. RENOLL et W. F. HUBER, *Ibid.*, 68, 1946, p. 1105-1109.

(3) Compagnie Française THOMPSON-HOUSTON, Brevet français 932.911, 1948 et brevet U. S. n° 2.427.337.

(*Institut National des Sciences appliquées, Département de Chimie, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Spectre électronique de l'oxyde de pyridine.* Note (*) de MM. **Régis Saison** et **Hans H. Jaffé**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a appliqué dans ce travail la méthode Pariser-Parr-Pople [(1), (2), (3)] à l'oxyde de pyridine. Les paramètres nécessaires au calcul ont été choisis par un système cohérent, en partie empirique, et basé sur la structure $C_5H_5N^+O^-$. Ce système consiste à prendre W_2 et $W_1 + W_2$ pour les potentiels d'ionisation de l'azote et de l'oxygène respectivement. $W_2 - W_1$ et W_1 pour les intégrales coulombiennes monocentriques correspondantes; les intégrales bicentriques sont calculées par l'approximation Pariser-Parr (1). Les paramètres choisis sont indiqués sur le tableau I :

Tableau I.

Carbone........	$W = -11,16$	$(CC/CC) = 11,13$	[(5) à (9)]
Azote..........	$W = -28,72$	$(NN/NN) = 16,76$	»
Oxygène........	$W = -20,61$	$(OO/OO) = 2,71$	»
Distances interatomiques..........		$d(C-C) = d(C-N) = d(N-O) = 1,39$ Å	
Intégrales de cœur...............		$\beta(C-C) = \beta(C-N) = -2,39$; $\beta(N-O) = -1,67$	

Les résultats « Pariser-Parr-Pople » sont obtenus au moyen du programme de Nesbet (10). On prend pour moment de transition entre l'état fondamental et chaque état monoexcité le moment entre les deux orbitales moléculaires correspondant aux niveaux initial et final de l'électron excité avec l'approximation usuelle du recouvrement nul entre des orbitales atomiques centrées sur des atomes différents (11). Ces résultats fournissent des longueurs d'onde trop grandes, d'où la nécessité d'utiliser une interaction de configuration.

Afin d'améliorer, non seulement les niveaux monoexcités, mais encore l'état fondamental pour obtenir une diminution des longueurs d'onde, on a fait de l'interaction entre la configuration fondamentale, toutes les configurations monoexcitées et les neuf configurations diexcitées les plus basses (12). Pour obtenir les nouvelles intensités de transition entre les niveaux améliorés, on a déterminé auparavant les moments entre les différentes configurations : lorsqu'ils ne sont pas nuls, ces moments sont égaux au signe près aux moments de transition entre deux orbitales moléculaires.

Les résultats obtenus nous fournissent trois bandes d'absorption correspondant aux trois premières transitions permises que nous indiquons dans le tableau II.

TABLEAU II.

Transition.	λ (mμ) calc.	exp.	M².
¹B ← ¹A	270	280	0,43
¹A ← ¹A	260	–	0,08
¹A ← ¹A	186	206	0,20

Moment dipolaire : $\mu = 1,94$ D.

Ces bandes ont la polarisation convenable. Les longueurs d'onde sont en bon accord avec celles obtenues expérimentalement [(13), (14)], mais le rapport des intensités diffère d'un facteur 2 du rapport réel entre les deux bandes de plus forte absorption. La bande située à 260 mμ a été détectée récemment (15).

Une étude de la distribution d'un électron dans l'orbitale occupée la plus haute et l'orbitale inoccupée la plus basse montre sensiblement un transfert de charge vers le centre de la molécule lorsque celle-ci passe de l'état fondamental au premier état monoexcité. La valeur du moment dipolaire calculé est en bon accord avec celles obtenues par d'autres méthodes (16).

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) R. PARISER et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 17, 1953, p. 466.
(2) R. PARISER et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 20, 1953, p. 767.
(3) J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(4) M. Bessis nous a permis d'utiliser son programme d'intégrales.
(5) A. JULG, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 413; 56, 1959, p. 235.
(6) J. HINZE et H. H. JAFFÉ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 540.
(7) B. EDLÉN, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 98.
(8) L. BRANSCOMB et D. BURCH, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 504.
(9) C. E. MOORE, *U. S. Nat. Bureau of Standards*, Circ. nº 488, 1950, p. 78.
(10) M. Nesbet nous a permis d'utiliser son programme et M. Moser nous a assisté en passant ce programme.
(11) H. H. JAFFÉ et MILTON ORCHIN, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, J. Wiley, 1963, p. 124.
(12) M. Burnelle nous a permis d'utiliser son programme de diagonalisation.
(13) M. ITO et N. HATA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28, 1955, p. 260.
(14) T. KUBOTA, *Bull. Pharm. Soc. Japan.*, 77, 1957, p. 785.
(15) Communication privée de M. Kubota.
(16) T. KUBOTA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 946.

(*Centre de Mécanique ondulatoire appliquée,*
23, *rue du Maroc, Paris,* 19e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage spécifique, par les osmopiles, de traces de cétones à l'état de vapeur.* Note (*) de M. **Alain Berton**, présentée par M. René Fabre.

Un détecteur galvanique de vapeurs est décrit, présentant une grande spécificité vis-à-vis des cétones et permettant leur dosage à l'état de traces. Il est constitué par une pile spéciale à électrodes de platine baignant dans un électrolyte à base d'une solution alcaline de ferricyanure de potassium.

Certaines osmopiles du type oxydant ([1]) sont sensibles aux cétones; nous citerons celles dont l'électrolyte est constitué par un hypobromite alcalin ou par une solution alcaline plus ou moins concentrée de ferricyanure de potassium. Il en est, par contre, d'autres, comme celles utilisant un mélange nitrochromique, qui se révèlent absolument inertes. Pour les rendre sensibles, il faudra faire subir, préalablement, aux vapeurs cétoniques une pyrolyse ménagée sur fil de platine porté au rouge.

Un autre type de détecteur galvanique est basé sur la réaction, en présence de cétones, du chlorhydrate d'hydroxylamine, avec formation d'une oxime et d'acide chlorhydrique, celui-ci venant polariser fortement l'électrode de platine par rapport à une électrode de référence ([2]).

Nous avons obtenu les meilleurs résultats avec la pile au ferricyanure de potassium. Elle présente, en effet, une bonne reproductibilité, une sensibilité et une spécificité très grandes. Les vapeurs de cétones réagissent seules sur elle, très peu le formol et pas du tout les autres aldéhydes comme les autres vapeurs de solvants organiques : alcools, esters, hydrocarbures, dérivés chlorés, etc.

Pratiquement, l'osmopile au ferricyanure de potassium comprend un récipient en verre de 150 ml, comportant deux ajutages et deux électrodes. L'une de ces dernières est constituée par un tamis de platine, disposé horizontalement à la surface de l'électrolyte, et sur lequel est projeté, au moyen d'un des ajutages, l'échantillon d'air; l'autre électrode, de même nature, servant de référence et se trouvant complètement immergée. L'électrolyte est préparé extemporanément en mélangeant une partie d'une solution saturée de ferricyanure de potassium avec deux parties d'une lessive de potasse ($d = 1{,}38$) diluée au demi. Un agitateur magnétique, placé au fond du récipient, assure le renouvellement du liquide au niveau inférieur du tamis horizontal.

Un tel système galvanique oxydant se révèle comme très sensible à des traces de vapeurs de cétones. Nous avons pu, de la sorte, déceler l'acétone, la méthyléthylcétone ou 2-butanone, la diéthylcétone ou 3-pentanone, la diacétone-alcool ou 4-hydroxy, 4-méthyl-2-pentanone, la méthylisobutylcétone, la dipropylcétone, l'hexanedione, la cyclohexanone, la méthylcyclohexanone, la phényléthylcétone, l'acétophénone, l'isophorone. Les

sensibilités atteintes étant, par exemple, pour l'acétone, de 50.10^{-6} en volume ou 0,12 g/m^3, produisant un courant de 0,6 μA, mesurable au moyen d'un microampèremètre à aiguille, à partir d'une prise d'essai gazeuse de 300 ml.

En faisant appel à un galvanomètre à miroir très sensible, on peut abaisser de 100 fois (soit $0,5.10^{-6}$) cette limite de détection. Ajoutons que l'amplification des courants galvaniques (par exemple au moyen d'amplificateurs magnétiques ou d'amplificateurs à modulation) permet des performances encore meilleures.

Dans le cas de la butanone, la sensibilité est environ deux fois moindre que celle correspondant à l'acétone; pour la diéthylcétone trois fois moindre; pour la méthylisobutylcétone huit fois moindre; l'oxydabilité diminuant de la sorte, et, d'une manière assez générale, avec la complexité de la molécule.

La stabilité et la fidélité de l'osmopile au ferricyanure de potassium sont très satisfaisantes et, quoique sa durée soit moindre que celle, par exemple, des piles oxydantes nitrochromiques (elle perd la moitié de sa sensibilité au bout de cinq jours), cela n'empêche pas qu'elle soit utilisable pour des dosages rapprochés.

En outre, disposée à l'extrémité d'une courte colonne de chromatographie gazeuse (10 cm), elle permet, à la température ordinaire, l'analyse quantitative spécifique des différentes cétones les plus volatiles pouvant se trouver dans un mélange complexe donné.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) A. Berton, *Chimie analytique*, 1959, p. 352; *Mises au point de Chimie analytique*. 10e série, 1962, p. 13.

(2) A. Lestienne, *Chimie analytique*, 1962, p. 385.

(*Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Stabilité et structure des composés entre le graphite et le brome.* Note (*) de M. **Bernard Bach**, Mlle **Michèle Bagouin**, MM. **François Bloc** et **Albert Hérold**, transmise par M. Louis Hackspill.

Au-dessus de 50°C le composé G_8Br se décompose même en présence de la vapeur saturante de brome. La courbe de dissociation met en évidence les phases définies $G_{12}Br$ et $G_{16}Br$. L'étude radiocristallographique du système graphite-brome à la température ambiante montre que le passage de G_8Br au graphite se fait par l'intermédiaire de phases définies de formule générale $G_{4n}Br$. Ces phases appartiennent au système hexagonal, avec un paramètre a, égal à quatre fois celui du graphite.

L'un de nous a tracé des isobares du système graphite-brome, mettant en évidence, outre le composé G_8Br déjà étudié par Rüdorff (1), une phase intermédiaire de formule idéale $G_{16}Br$ (2). Maire et Méring (3) ont confirmé l'existence de ces deux phases au cours d'une étude sur le phénomène de graphitation.

Poursuivant les recherches commencées, nous avons étudié l'influence de la température du brome liquide sur la forme des isobares : vers — 45°, pour le graphite de Ceylan « brillant » déjà utilisé dans les recherches citées plus haut, le palier supérieur est environ deux fois plus long qu'à la température ambiante, ce qui indique un accroissement de stabilité de G_8Br.

Au contraire, au-dessus de 50°C, ce composé cesse d'être stable : le palier supérieur des isobares s'abaisse, et le palier inférieur relatif au « composé résiduel » se relève.

L'étude systématique du phénomène a conduit aux courbes de la figure.

On a porté en abscisse la température t_1 du brome liquide et en ordonnée la teneur en brome du graphite. La courbe I, correspond à une température du graphite égale à $t_1 + 5°$, et donne donc la teneur maximale en brome du graphite. Elle comporte une branche de sorption et une branche de désorption. La courbe II, construite pour une température du graphite égale à $t_1 + 75°$ donne la teneur du composé résiduel. Les deux courbes se rencontrent à une température voisine de 190°, donnant une pression de vapeur de brome de l'ordre de 25 atm.

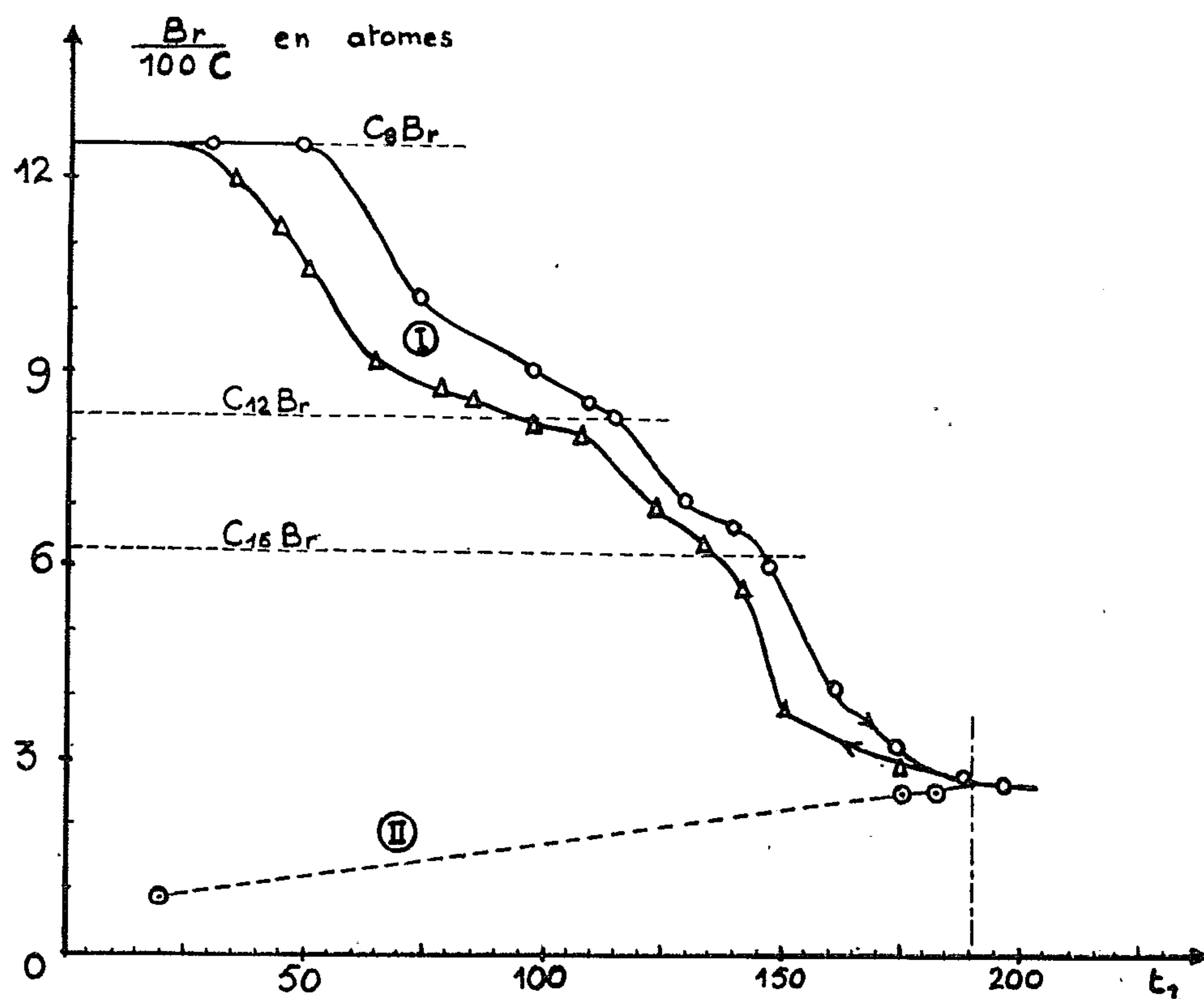
Outre le palier supérieur relatif à G_8Br, la courbe I possède des paliers plus ou moins longs et inclinés, dont les ordonnées, correspondent, aux erreurs d'expérience près, aux compositions $G_{12}Br$ et $G_{16}Br$.

Les paliers de ces phases devenant de plus en plus courts, au fur et à mesure que la température s'élève, l'existence d'autres phases $G_{4n}Br$ était probable : c'est ce qu'à confirmé l'étude radiocristallographique du système graphite-brome à la température ambiante.

Les produits de composition $G_{4n}Br$ donnent des spectres purs.

Le passage de G_8Br au graphite se fait donc par une série de phases de formule générale $G_{4n}Br$.

L'étude de ces dernières nous a été facilitée en premier lieu, par le travail déjà cité de Rüdorff. D'après cet auteur, G_8Br possède une période d'identité selon l'axe C égale à 10,4 Å. Celle-ci correspond à la somme d'un intervalle de 3,35 Å entre feuillets ayant conservé leur écartement normal, et d'un intervalle de 7,05 Å entre feuillets dilatés par l'insertion d'une



double couche d'atomes de brome. L'un des intervalles étant sensiblement double de l'autre, les raies 003 sont particulièrement intenses.

D'autre part, Bloc a montré par pycnométrie gazeuse sur un graphite de Ceylan ([4]) et Ubbelohde par dilatométrie sur des pyrocarbones ([5]) que la dilatation du graphite par insertion de brome est proportionnelle à la teneur de ce dernier. Cette dilatation s'effectuant selon l'axe C, il est logique d'admettre que l'insertion a lieu par couches de brome identiques, ayant même épaisseur que dans G_8Br.

Une phase $G_{4n}Br$ comprendrait alors $n - 1$ intervalles vides d'écartement 3,35 Å et un intervalle saturé de brome, d'écartement 7,05 Å. Les périodes d'identité selon l'axe C seraient donc

$$C_n = 7{,}05 + (n - 1) \times 3{,}35 \quad \text{(ou des multiples de ces valeurs)},$$

ce que l'étude des spectres X vérifie exactement. La comparaison des intensités des raies 00l confirme cette disposition des couches : les raies 00 ($n + 1$) et leurs multiples sont les plus intenses.

Au fur et à mesure que n augmente, les spectres X se rapprochent de celui du graphite mais la différence reste nette pour $n = 15$ ($G_{60}Br$).

Dans son travail sur G_8Br, Rüdorff n'avait identifié qu'une seule raie en dehors des 00l. Nous avons obtenu des spectres plus riches comportant des raies $hk0$ et hkl. Elles peuvent être indexées dans des réseaux hexagonaux de paramètre a égal à quatre fois celui du graphite, soit 9,84 Å. Une étude plus complète des structures des phases G_{4n} est en cours.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) RÜDORFF, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 245, 1941, p. 383.

(2) HÉROLD, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 591.

(3) MAIRE et MÉRING, *Proceeding of the third conference on Carbon*, Buffalo, 1958, p. 337.

(4) BLOC, Communication à l'*Assemblée générale de la Société chimique de France*, mai 1963.

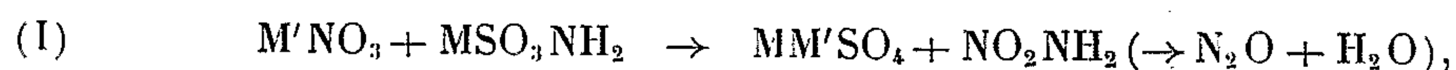
(5) G. A. SAUNDERS, A. R. UBBELOHDE et D. A. YOUNG, *Proceedings of the Royal Society*, série A, p. 499-519.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle,*
1, *rue Grandville, Nancy.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réaction entre nitrites et amidosulfonates.* Note (*) de MM. **Joseph Heubel** et **Michel Wartel**, transmise par M. Louis Hackspill.

De même que les nitrates, les nitrites donnent par chauffage avec les amidosulfonates des réactions ayant parfois une allure explosive. Les produits de réaction sont principalement le sulfate, l'azote et l'eau. Cela s'explique par l'existence de l'équilibre $NO_2^- \rightleftharpoons NO^+ + O^{2-}$ déplacé vers la droite par l'amidosulfonate. L'ion NH_4^+, au contraire, a tendance à le déplacer vers la gauche avec formation de nitrite d'ammonium.

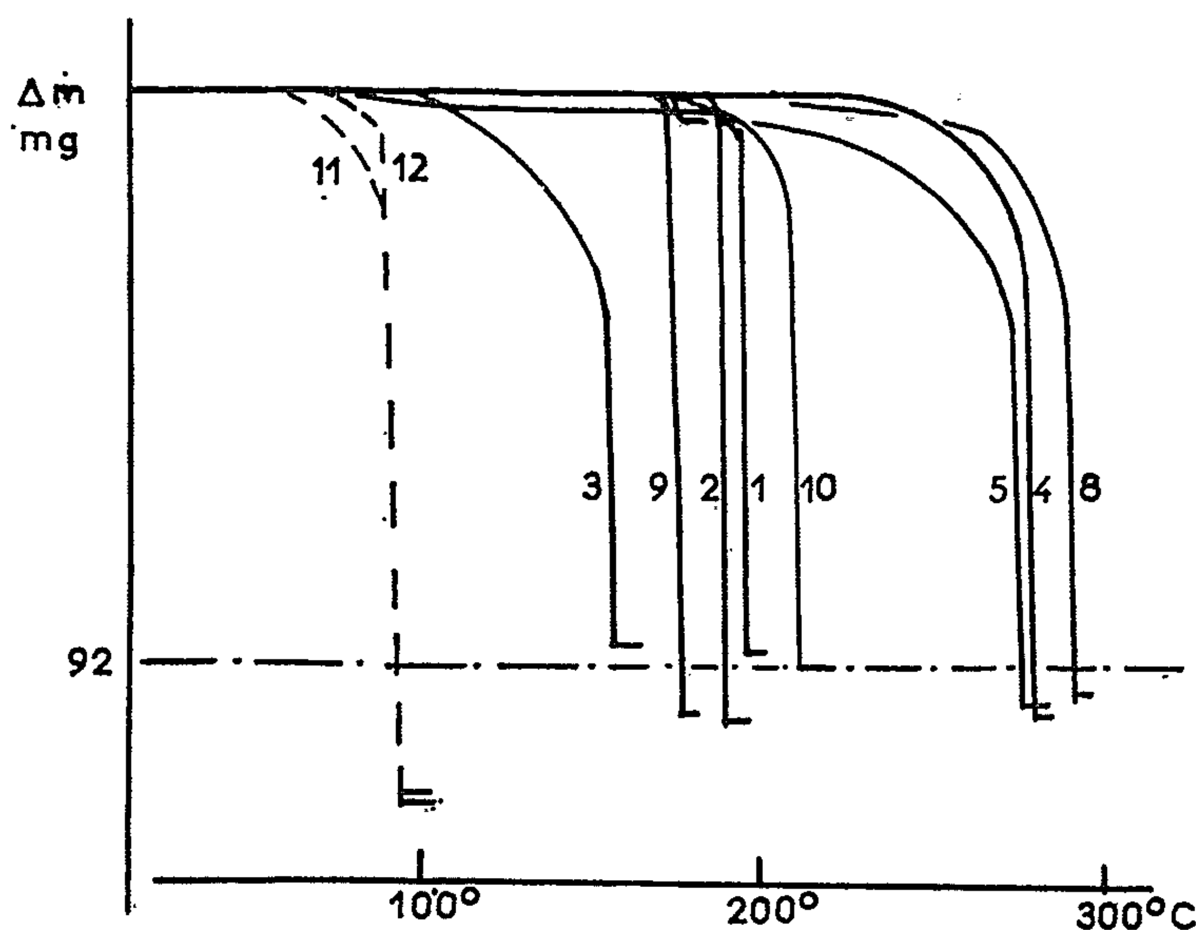
L'un de nous ayant contribué récemment ([1]) à l'étude de la réaction



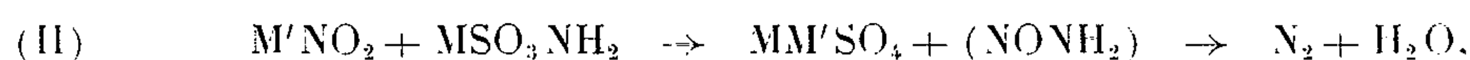
$$(I) \qquad M'NO_3 + MSO_3NH_2 \rightarrow MM'SO_4 + NO_2NH_2 (\rightarrow N_2O + H_2O),$$

il nous a paru intéressant d'étendre ce travail en utilisant à la place de NO_3^- d'autres anions oxygénés. Nous avons choisi d'abord les nitrites, passant successivement en revue les couples suivants : 1, 3, 4 et 5, $NaNO_2 + (Ba/2)$, H, K, Na (SO_3NH_2); 2, 6 et 7, $KNO_2 + (Ba/2)$, K, Na (SO_3NH_2) ou bien des mélanges $NaNO_2 + KNO_2 + NaSO_3NH_2$ (8), parfois avec addition d'autres cations : $NaNO_2 + NaSO_3NH_2 + PbCl_2$ (9), $NaNO_2 + NaSO_3NH_2 + BaCl_2$ (10). Les proportions sont toujours telles qu'on ait $2.10^{-3} NO_2^-$ pour 2.10^{-3} $SO_3NH_2^-$.

Les courbes thermogravimétriques correspondantes (*figure*) ne présentent pas entre elles la même analogie frappante que celles des couples nitrates amidosulfonates, ceci probablement pour des raisons d'hétérogénéité que nous nous réservons d'étudier. Cependant pour les mélanges 1, 2, 3, 4, 8, 9 et 10 la perte de poids a lieu en une seule fois et présente l'allure d'une déflagration.



Dans tous les cas, la perte de poids totale est comprise entre 90 et 100 mg (exception faite pour 3). Ce nombre est voisin de 92 mg, perte théorique correspondant à 2.10^{-3} moles de $NONH_2$, soit $N_2 + H_2O$. Le résidu est toujours constitué uniquement de sulfate, avec éventuellement des traces de nitrite et de sulfure. D'autre part, dans presque tous les cas, le soufre dosé sous forme de sulfate en fin d'essai coïncide à 1 ou 2 % près avec le soufre initial, ce qui montre que la réaction de décomposition propre de l'amidosulfonate en sulfate intervient peu sinon pas du tout. Ces résultats montrent que, dans le cas des nitrites, on a la réaction globale



$$(II) \qquad M'NO_2 + MSO_3NH_2 \rightarrow MM'SO_4 + (NONH_2) \rightarrow N_2 + H_2O,$$

analogue à (I).

Le dosage de la phase vapeur est effectué pour le couple (4) sous pression réduite. L'eau est absorbée par P_2O_5 taré. L'azote entraîné par de l'argon U est fixé sur du calcium à 800°. Les meilleurs résultats sont obtenus avec deux nacelles de calcium placées l'une à la suite de l'autre. Voici quelques résultats analytiques :

Conditions initiales : 6.10^{-3} moles de chaque sel.

Perte de poids		H_2O recueillie				
mg.	en moles $NONH_2$.	mg.	moles.	N_2 Kjeldahl (moles).	Remarques.	
244	$5,3 \cdot 10^{-3}$	93	$5,17 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	1 nacelle	
248	5,38 »	92,5	5,15 »	4,95 »	2 »	abs. rapide
242	5,26 »	91	5,05 »	5,12 »	2 »	abs. lente

Notons que, sous pression réduite, avec des quantités relativement importantes de sels, la réaction n'est pas totale car les sels « grimpent » dans le réacteur, provoquant certainement des hétérogénéités locales. On voit que les produits volatils prépondérants sont l'eau et l'azote. La méthode analytique utilisée ne permet pas de déceler d'éventuelles réactions parasites intervenant dans une faible proportion, car l'eau s'absorbe difficilement et l'azote n'est pas retenu de façon absolument quantitative.

On peut imaginer en effet, en raison de la température atteinte, une décomposition partielle de l'amidosulfonate en imidosulfonate, avec libération d'ammoniac, puis réaction de l'imidosulfonate sur le nitrite. (Celle-ci se fait effectivement avec formation d'eau et principalement de NO et NO_2.) Des essais sont en cours pour préciser le mécanisme exact. Un certain nombre d'observations préliminaires semble montrer que le passage par l'imidosulfonate intervient peu. De toutes façons une telle explication ne serait pas valable dans le cas de $Ba(SO_3NH_2)_2$.

En conclusion, la réaction (II) est prépondérante. Son importance dépend du couple et du mode opératoire. Il est remarquable qu'en présence de Ba^{2+} ou Pb^{2+}, dont les sulfates ont probablement, par analogie avec

les chromates (²) un produit de solubilité faible, la réaction est très rapide (*fig.* : 1, 2, 9 et 10). L'apparition de vapeurs nitreuses et la perte de poids trop faible pour le couple 3 suggèrent dans ce cas, la formation d'acide nitreux, analogue à celle d'acide nitrique si l'on utilise un nitrate (¹).

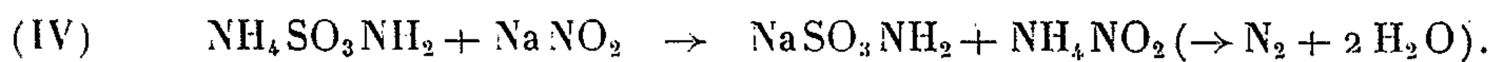
La réaction (II) peut s'expliquer par l'existence d'un équilibre



$$\text{(III)} \qquad NO_2^- \rightleftharpoons NO^+ + O^{2-},$$

l'amidosulfonate étant d'autant plus accepteur de O^{2-} que le sulfate est moins soluble.

Des essais effectués avec $NH_4SO_3NH_2$ et $NaNO_2$ ou KNO_2 (*fig.* : 11 et 12) montrent qu'une partie du nitrite réagit alors suivant (II) et une autre suivant



$$\text{(IV)} \qquad NH_4SO_3NH_2 + NaNO_2 \rightarrow NaSO_3NH_2 + NH_4NO_2 (\rightarrow N_2 + 2\,H_2O).$$

Pour les deux couples la déflagration a lieu vers 80°, température de décomposition du nitrite d'ammonium. Ce schéma est confirmé par la perte de poids, la teneur des résidus en amidosulfonate et la possibilité de caractériser le nitrite d'ammonium dans certains cas. Des essais quantitatifs sont en cours, qui montrent que l'addition de sel d'ammonium (Cl^- ou SO_4^{2-}) à des couples nitrites-amidosulfonates favorise également le déplacement de l'équilibre (III) vers la gauche, donnant simultanément des réactions du type (II) et (IV).

Nous continuons nos expériences.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(¹) J. Heubel et C. Canis, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 708.

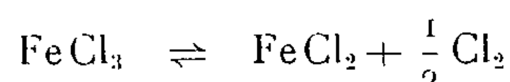
(²) G. Charlot et B. Trémillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 552.

(*Laboratoire de Chimie minérale, 103, rue B.-Delespaul, Lille, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Insertion du chlorure ferrique dans le graphite à partir de solutions de l'halogénure.* Note (*) de Mlle **Daria Ginderow** et M. **Ralph Setton**, présentée par M. Georges Champetier.

L'insertion de $FeCl_3$ dans un graphite naturel et un graphite artificiel a été effectuée à partir de solutions de l'halogénure dans le nitrométhane et le nitroéthane. Les composés ainsi obtenus sont généralement du type « troisième stade » ou, plus rarement, du « second stade ». L'influence de différents facteurs tels que le temps, la température et la concentration de la solution utilisée est brièvement étudiée.

L'insertion de $FeCl_3$ dans le graphite a été étudiée par Thiele ([1]), Rudorff et Schulz ([2]) et Gross ([3]). C'est une réaction hétérogène qui se produit vers 300°C entre le graphite et $FeCl_3$ en phase vapeur. Ainsi que Gross l'a démontré ([3]), la dissociation partielle de $FeCl_3$ suivant



$$FeCl_3 \rightleftharpoons FeCl_2 + \frac{1}{2} Cl_2$$

provoque toujours, dans le composé formé avec le graphite, la présence d'un excès de chlore qui donne au rapport Cl/Fe des valeurs supérieures à 3.

C'est pour éviter cet inconvénient que nous avons essayé d'obtenir l'insertion de $FeCl_3$ à partir d'une solution de cet halogénure et à température relativement basse. Plusieurs solvants de $FeCl_3$ ont été essayés, tels que l'acide acétique, l'anhydride acétique et le nitrobenzène, mais la réaction qui a lieu à chaud entre ces molécules et l'halogénure exclut leur emploi comme milieu réactionnel. Seuls le nitrométhane et le nitroéthane ont pu être utilisés avec succès.

Le nitrométhane employé doit être soigneusement purifié par lavage et distillation, puis débarrassé des dernières traces d'humidité par chauffage en présence de $FeCl_3$. L'hydroxyde de fer qui précipite est filtré, et la solution limpide mise en présence de graphite (granulométrie moyenne : 40 μ) dans les différentes conditions précisées ci-dessous. Le composé d'insertion obtenu est filtré sur verre fritté, puis soigneusement lavé au nitrométhane. Plusieurs essais ont montré que le lavage par l'acide chlorhydrique, même concentré, provoque toujours une perte de poids de l'ordre de 3 % qui serait peut-être due, selon Gross ([3]), à l'élimination de $FeCl_3$ inséré aux bords des feuillets.

La formule du composé a été déterminée par l'augmentation de poids du graphite utilisé. Dans certains cas, des dosages de fer par pyrolyse en présence de H_2SO_4 ont aussi été effectués.

L'influence des différents facteurs sur la vitesse de réaction est montrée dans les tableaux suivants :

TABLEAU I.

Effet du temps de réaction
(0,5 g de graphite; 8 g $FeCl_3$ dans 50 ml nitrométhane; 50°C).

Temps (h).	Composition en mole $FeCl_3$: atomes C. G.N.E.C. II (naturel, Ceylan).	G.N.E.C. III (coke de brai) (4).
6	1 : 29,5	1 : 120
24	1 : 26,3	1 : 82

TABLEAU II.

Effet de la température
(0,5 g de graphite; 8 g $FeCl_3$ dans 50 ml nitrométhane).

Température (°C).	Composition en mole $FeCl_3$: atomes C. G.N.E.C. II (temps de réaction).	G.N.E.C. III (temps de réaction).
20	1 : 74 (24 h)	1 : 75 (24 h)
50	1 : 26,3 »	1 : 82 »
100	1 : 109 (6 h)	–

TABLEAU III.

Effet de la concentration en $FeCl_3$
(0,5 g de graphite G.N.E.C. II; P grammes de $FeCl_3$ dans 50 ml nitrométhane; t°C).

P (g).	Composition en mole $FeCl_3$: atomes C. Temps de réaction : 6 h.	Temps de réaction 24 h.
4	0 (t = 100°C)	1 : 34,7 (t = 50°C)
8	1 : 109 (t = 100°C)	1 : 26,3 (t = 50°C)

Enfin, quelques expériences ont été réalisées en faisant subir à certains composés de graphite : $FeCl_3$ un deuxième traitement par $FeCl_3$ dissous dans le nitrométhane.

TABLEAU IV.

Effet d'un deuxième traitement
(P grammes de $FeCl_3$ dans 50 ml nitrométhane; 6 h de chauffage).

P (g).	Température (°C).	Composition du produit utilisé.		
8	100	G.N.E.C. II	1 : 26,3	1 : 26,3
			1 : 109	1 : 109
13	50	G.N.E.C. III	1 : 26,8	1 : 26,8
		G.N.E.C. II	1 : 34,7	1 : 19,4

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes de l'étude de ces tableaux :

1° La réaction d'insertion est, initialement du moins, assez rapide; une prolongation du temps de contact entre le produit d'insertion et la

solution de $FeCl_3$ ne provoque qu'une très légère augmentation de la teneur en $FeCl_3$ qui semble principalement déterminée par la température et la concentration.

2° Les températures trop élevées ne favorisent pas l'insertion : à 100°C, celle-ci devient très faible ou même nulle, lorsque la concentration est trop faible. La température agit d'ailleurs différemment sur l'insertion dans les deux espèces de graphite essayées : son effet est bien plus considérable sur la formation des composés du graphite naturel de Ceylan (G. N. E. C. II).

3° Les fortes concentrations favorisent considérablement l'insertion.

4° Enfin, en se plaçant dans les conditions optimales (50°C, 6 h de chauffage, 13 g de $FeCl_3$ dans 50 ml de nitrométhane), il est possible de préparer un composé du deuxième stade — où les molécules de $FeCl_3$ n'occupent qu'un espace intercalaire sur deux — à partir d'un produit dont la composition est sensiblement celle d'un composé du troisième stade.

Les composés ainsi obtenus sont d'un noir mat et légèrement hygroscopiques. Les clichés de spectres de rayons X (Debye-Scherrer) montrent, entre autres, les raies suivantes : 5,5 Å (005), 4,3 Å (006), 3,26 Å (008), 2,9 Å (?), 2,74 Å (?), 2,69 Å (0010), 2,11 Å (graphite), 1,79 Å (?), etc. La présence de quelques raies dues au graphite montre bien que le produit — dont la composition correspond à $C_{23,2}$ $FeCl_3$ — n'est pas encore parfaitement homogène. Les distances réticulaires trouvées correspondent bien à celles données par Gross ([3]).

Un seul essai a été effectué dans le nitroéthane, dans les conditions qui se sont avérées bonnes pour le graphite de Ceylan dans le nitrométhane (50°C, 8 g de $FeCl_3$, dans 50 ml de solvant). L'augmentation de poids obtenue au bout de 24 h de chauffage correspondait à la formule $C_{32,6}$ $FeCl_3$, soit une teneur en halogénure sensiblement égale à la moitié de celle obtenue dans le nitrométhane.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

([1]) H. Thiele, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 207, 1932, p. 340.

([2]) W. Rudorff et H. Schulz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 245, 1940, p. 121-156.

([3]) R. Gross, *Recherches sur les systèmes graphite-fer-chlore et graphite-cuivre-chlore* (*Thèses* n° 62/91, Université de Nancy, mai 1962).

([4]) Les échantillons de graphite nous ont été fournis par le Groupe National d'Études du Carbone. L'échantillon G.N.E.C. III est un Coke de brai, H.T.T. 3 000 °C.

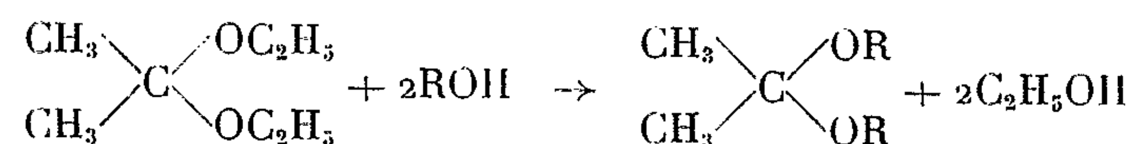
(*Faculté des Sciences de Paris*
et *Centre National de la Recherche Scientifique,*
Laboratoire de Photosynthèse.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transcétalisations catalytiques en présence d'oxydes métalliques.* Note (*) de M. **Pierre Mastagli**, Mlle **Marie-Madeleine Duval** et M. **Daniel Baladie**, présentée par M. Marcel Delépine.

Comparaison de l'action catalytique des échangeurs d'ions et d'oxydes métalliques jusqu'à ce jour inemployés dans la préparation des cétals.

Un travail récent ([1]) signale une possibilité d'échange entre les radicaux alcoyles d'un acétal et d'un alcool plus lourd. L'auteur employait comme catalyseur d'échange l'« amberlite I. R. 120 » (échangeurs de cations). Nous avons étendu ces travaux aux cétals en essayant différents catalyseurs : échangeurs de cations, anhydride tungstique WO_3, oxyde noir de cobalt ($Co_2O_3 + Co_3O_4$) et anhydride molybdique MoO_3.

Mode opératoire. — Le cétal éthylique de l'acétone (0,2 mole) et l'alcool plus lourd (0,5 mole) sont mélangés avec sensiblement 10 % en poids de catalyseur et chauffés à reflux pendant 2 h, pour donner la réaction



$$(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2 + 2ROH \rightarrow (CH_3)_2C(OR)_2 + 2C_2H_5OH$$

Après filtration et distillation, nous isolons le cétal plus lourd.

Nous avons amélioré les rendements en cétal en éliminant l'alcool éthylique au fur et à mesure de sa formation, c'est-à-dire en opérant par distillation continue.

Nous avons fait d'abord un premier essai sur différents catalyseurs en échangeant l'alcool *n*-heptylique, pour obtenir le di-(*n*-heptyloxy)-2.2 propane.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

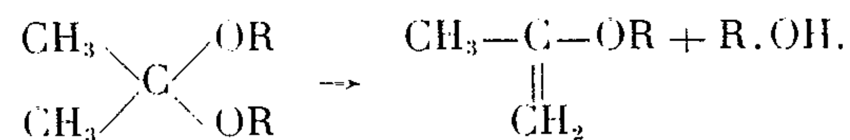
Catalyseur.	(%) Rdt en cétal.
MoO_3	17
I. R. 120	12
$Co_2O_3 + Co_3O_4$	10
WO_3	1

Nous avons donc fait nos échanges en nous servant de l'anhydride molybdique comme catalyseur.

Nous avons échangé : l'alcool *n*-butylique, l'alcool *n*-amylique, l'alcool *n*-heptylique, l'alcool *n*-octylique, l'alcool octylique secondaire et l'alcool laurique. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Formule.		Rdt. (%)
Dibutoxy-2.2 propane	$C_{11}H_{24}O_2$	É 130° n_D^{18} 1,414	19
Di-*n*-amyloxy-2.2 propane	$C_{13}H_{28}O_2$	$É_{15}$ 112 n_D^{17} 1,4188	46
Di-*n*-heptyloxy-2.2 propane	$C_{17}H_{36}O_2$	$É_{10}$ 160 n_D^{17} 1,4319	17
Di-*n*-octyloxy-2.2propane	$C_{19}H_{40}O_2$	$É_{15}$ 185 n_D^{19} 1,4347	15
Di-sec-octyloxy-2.2 propane...........	$C_{19}H_{40}O_2$	$É_{10}$ 165 n_D^{20} 1,4358	5
Di-lauryloxy-2.2 propane	$C_{27}H_{56}O_2$	$É_{12}$ 240 F 35°	10

Excepté pour le cas de l'alcool butylique, il est à remarquer que, au fur et à mesure que l'alcool échangé devient plus chargé en carbone, le rendement en cétal diminue. En effet, il se forme toujours une petite quantité d'éther-oxyde éthylénique obtenu par désalcoylation du cétal, suivant la réaction



Cet éther-oxyde se trouve seulement à l'état de traces dans le cas des premiers termes. Ce n'est que dans le cas du cétal laurique que nous avons pu l'isoler en quantité appréciable.

Nous obtenons ainsi l'isopropényldodécyléther ($C_{15}H_{30}O$) de constantes : E_{12} 195°; n_D^{1}[illegible] 1,4469. Pour l'identifier plus sûrement, nous l'avons hydrogéné en présence de nickel de Raney à 70° et sous 100 kg. Nous obtenons l'isopropyldodécyléther, dont les constantes : $É_{10}$ 138°; n_D^{20} 1,4290 correspondent bien à celles de la littérature [2].

Nous n'avons fait qu'un seul essai de réaction avec un alcool secondaire (alcool octylique) à seule fin de vérifier les dires de Croxall et Neher [3] signalant l'impossibilité d'obtenir des cétals d'alcools secondaires. Nous avons formé le di-(méthyl-1 heptyloxy-1)-2.2 propane mais seulement avec 5 % de rendement.

Enfin, nous avons envisagé la préparation de cétals de diols par échange sur l'anhydride molybdique à partir du cétal éthylique.

Le mode opératoire est très proche de celui décrit pour les monoalcools. Le cétal est facilement obtenu ainsi, sans formation d'autres produits.

Diols employés.	Formule brute.	É (°C/mm).		Rdt (%).
Propylène glycol-1.2	$C_6H_{12}O_2$	99°	$n_D^{16,}$[illegible] 1,4038	43
Propane-diol-1.3	$C_6H_{12}O_2$	124	n_D^{19} 1,4196	65
Butane-diol-1.3.........................	$C_7H_{14}O_2$	131	$n_D^{19,7}$ 1,4190	76
Butane-diol-1.4.........................	$C_7H_{14}O_2$	136	n_D^{18} 1,4277	38
Méthyl-2 *n*-propyl-2 propane-diol-1.3	$C_{10}H_{20}O_2$	71/10	n_D^{20} 1,4320	70

On remarquera les bons rendements obtenus à partir du butane-diol-1.3 et du méthyl-2 *n*-propyl-2 propane-diol-1.3 où l'apport des radicaux a certainement un effet inducteur favorable sur la réaction.

En conclusion, l'anhydride molybdique s'avère être un catalyseur pratique dans la réaction de transcétalisation. Pour les alcools suffisamment chargés en carbone, à côté du cétal cherché, on peut également obtenir, en quantité non négligeable, l'éther-oxyde vinylique formé. Quant à la préparation de cétals de diols, elle se fait très facilement.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) G. LAGRANGE, *Thèse*, Paris, 1960.

(2) GAST, COLEMAN et TEETER, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 160.

(3) CROXALL, GLAVIS et NEHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2806.

(*Institut Catholique, 12, rue Cassette, Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'isomérisation de quelques propionylphénols*. Note (*) de MM. **François Krausz** et **Robert Martin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le groupe acyle des parapropionylphénols migre en ortho sous l'action des acides aprotoniques, comme Cl_3Al et Cl_4Ti et de la température. Dans certains propionylphénols, ayant deux groupes —CH_3 dans le noyau, ces —CH_3 peuvent migrer également.

La transposition de Fries conduit à un mélange d'ortho et de parahydroxycétones. La proportion des isomères dépend de plusieurs facteurs. La température en est un des plus importants. Les températures plus élevées favorisent la formation de l'isomère ortho dont la quantité approche dans certains cas la quantité théoriquement possible.

L'abondance du dérivé ortho peut venir de la réaction de Fries même, à haute température. Elle vient également de l'isomérisation du dérivé para formé, en présence du catalyseur.

La bibliographie offre effectivement quelques exemples de migration des groupements acyle vers la position ortho par rapport au —OH phénolique ([1]).

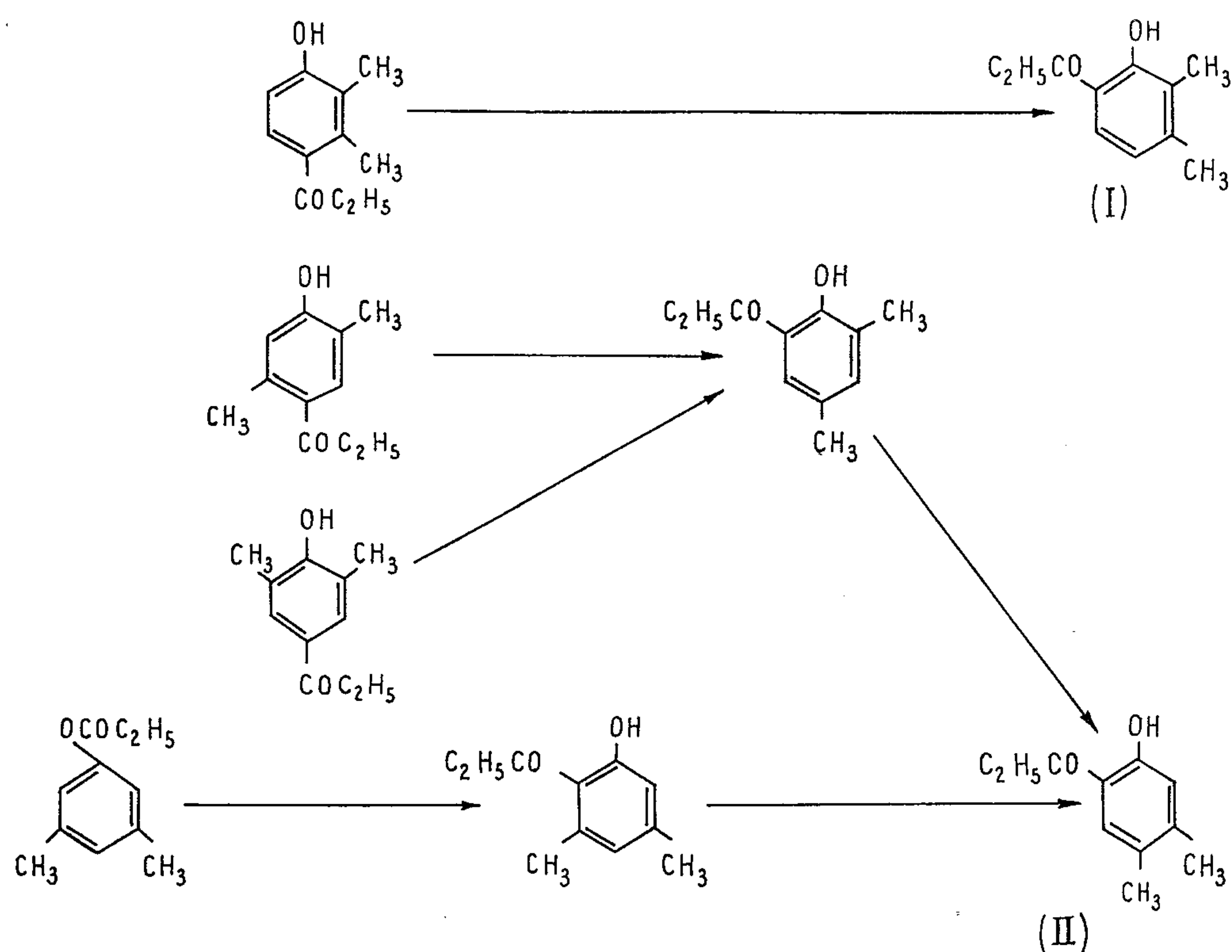
En étudiant systématiquement l'ortho et le parapropionylphénol, ainsi que leurs dérivés chlorés, monométhylés et diméthylés dans le noyau benzénique, nous avons pu constater la grande généralité de la migration du groupement CH_3—CH_2—CO— de para en ortho, alors que la réaction inverse ne se produit jamais.

Nous avons réalisé ces isomérisations sur des isomères purs sans solvant, et nous nous sommes mis dans les conditions habituelles de la réaction de Fries ([2]). C'est ainsi qu'à des températures variant de 165 à 200° nous avons pu transformer le parapropionylphénol en orthopropionylphénol. Le méthyl-2 propionyl-4 phénol, et le méthyl-3 propionyl-4 phénol conduisent respectivement au méthyl-2 propionyl-6 phénol et au méthyl-3 propionyl-6 phénol. De même le chloro-2 propionyl-4 phénol et le chloro-3 propionyl-4 phénol conduisent, après isomérisation respectivement au chloro-2 propionyl-6 phénol et au chloro-3 propionyl-6 phénol.

Les rendements d'isomérisation varient entre 30 et 70 %. Dans certains cas on récupère du composé para n'ayant pas réagi ou des goudrons.

Il semblerait donc que ce soient les dérivés ortho qui sont les plus stables. Ce phénomène se manifeste d'une façon encore plus frappante dans les cas des propionylphénols qui portent deux groupements —CH_3 dans le noyau. Nous avons examiné systématiquement tous ces propionylxylénols. Ici les phénomènes sont plus complexes. Le groupe acyle en para par rapport au —OH migre en ortho. En outre, dans certains cas, un groupe méthyle

peut migrer également, comme l'ont déjà signalé Auwers ([3]) et Baddeley ([4]). Au cours de notre travail, il s'est révélé que dans ce groupe de composés les diméthylorthopropionylphénols les plus stables sont ceux qui portent les deux —CH_3 en ortho l'un par rapport à l'autre. Nos résultats peuvent être résumés par le schéma suivant :



Les composés (I) et (II) apparaissent comme les produits les plus stables de tout cet ensemble. En outre, il semblerait que dans certains cas le groupement C_2H_5CO— migre avant le méthyle.

(*) Séance du 1er juillet 1963.
(1) ROSENMUND et SCHNNUR, *Lieb. Ann.*, 460, 1928, p. 56.
(2) D'ANS, ZIMMER, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 585-590.
(3) AUWERS, JANSSEN, *Lieb. Ann.*, 483, 1930, p. 44.
(4) BADDELEY, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 994-997.

(*Société P. C. A. S., Paris*
et *Alcasynthèse, Massy, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques éthers d'aryle et d'éthynyle.* Note (*) de MM. **Christian Stapfer** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'éther de phényle et d'éthynyle ou phénoxyacétylène, terme le plus simple de la famille des éthers d'aryle et d'alcynyle a été obtenu pour la première fois par M. Slimmer ([1]) en 1913 par action de potasse caustique sur le mélange d'éthers monobromo-2 vinyliques isomères résultant de la condensation des dibromo-1.2 éthylènes cis et trans avec le phénate de sodium; le rendement ne dépasse pas 7 à 8 % avec la potasse alcoolique, il est plus élevé avec la potasse anhydre en poudre.

La méthode de Slimmer fut reprise en 1940 par T. L. Jacobs, R. Cramer et F. T. Weiss ([2]) qui utilisèrent pour la préparation des éthers bromo-2 vinyliques un mélange de dibromo-1.2 éthylènes préparé par réduction de tétrabromoéthane symétrique et renfermant 2 parties d'isomère cis pour 1 partie de trans. L. Hatch et H. Weiss ([3]), en 1955, préparèrent par la même voie le *p*-tolyloxyacétylène. Enfin, plus récemment, A. V. Kalabina, S. I. Shergina et N. I. Shergina ([4]) ont obtenu le phénoxyacétylène et l'éther d'*o*-crésyle et d'éthynyle en partant des éthers d'aryle et de dibromo-1.2 éthyle correspondants; dans une première étape ces composés sont transformés par distillation sous vide en mélanges d'éthers d'aryle et de bromo-2 vinyle qui sont séparés et soumis dans une deuxième étape à l'action de la potasse caustique solide selon la technique de Slimmer.

Au cours d'un travail sur les éthers d'aryle et de vinyle, nous avons réussi à préparer des éthers d'aryle et d'éthynyle encore inconnus en partant des éthers d'aryle et dibromo-1.2 éthyle, en une étape; la technique consiste à soumettre ces éthers bromés à l'action de l'amidure de sodium.

L. Meunier et E. Desparmet ([5]) ont signalé les premiers que l'amidure de sodium en poudre arrache 2 mol d'acide bromhydrique au dibromo-1.2 éthane, ce qui conduit à l'acétylène. L'action de l'amidure de sodium sur un autre dérivé de la forme R—CHBr—CHBr—R' a été signalée ensuite par N. A. Khan, Deatherage et Brown ([6]) qui ont obtenu l'acide undécyne-11 oïque en partant de l'acide dibromo-10.11 undécanoïque; ils ont suggéré toutefois le remplacement de l'amidure de sodium en poudre par une solution de sodium dans l'ammoniac liquide en présence de chlorure ou de nitrate ferrique; c'est la technique que nous avons retenue. L'amidure se forme par décomposition catalytique sous l'action du sel de fer, du composé $Na\text{-}NH_3$ ou $(Na\text{-}NH_3)_2$ existant dans la solution ammoniacale de sodium.

Cette technique de préparation des éthers d'aryle et d'alcynyle s'applique en particulier lorsque les éthers d'aryle et de bromo-2 vinyle ne peuvent être obtenus directement par condensation des phénates et des dibromo-1.2 éthylènes comme, par exemple, dans le cas des dérivés alcalins de l'hydroxy-4

diphényle; elle nous a permis de préparer les monoéthers de diphényl-4 et d'éthynyle de naphtyl-1 et d'éthynyle ainsi que le diéther de diphényl-4.4' et d'éthynyle.



$$Ar{-}O{-}CH{=}CH_2\ (^7) \rightarrow ArO{-}CHBr{-}CH_2Br \rightarrow Ar{-}O{-}C{\equiv}CH.$$

1. *Éther de diphényl-4 et d'éthynyle* : *p*-$C_6H_5.C_6H_4{-}O{-}C{\equiv}CH$:

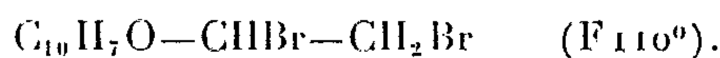
a. Dans une solution de 10 g d'éther de diphényl-4 et de vinyle F 54°, dans 60 ml d'éther anhydre, maintenue à 0° et agitée, on introduit lentement 82 g de brome. Après évacuation du solvant sous vide on recueille 17,6 g d'éther de diphényl-4 et de dibromo-1.2 éthyle, composé incolore, lacrymogène, F 95°. Pour $C_{14}H_{12}OBr_2$, calculé, Br 44,9 %; trouvé, Br 44,7 %.

b. Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un système d'agitation, on condense 70 ml d'ammoniac et l'on introduit 1 g de chlorure ferrique et 3 g de sodium divisé. Lorsque le liquide a viré du bleu au gris brun on additionne progressivement la solution de 17,6 d'éther de diphényl-4 et de dibromo-1.2 éthyle dans 50 ml de tétrahydrofuranne anhydre. Après 15 mn d'ébullition de l'ammoniac, on verse le produit de la réaction dans 500 ml d'eau glacée. L'éther cherché se sépare sous forme de flocons qu'on essore et cristallise de la ligroïne, puis d'un mélange de 3 parties d'alcool méthylique et 1 partie d'eau. On recueille 6,6 g d'éther d'éthynyle, blanc, F 58°, très photosensible. Rdt 70 %. Analyse : $C_{14}H_{10}O$, calculé %, C 86,67; H 5,20; O 8,25; trouvé %, C 84,63; H 5,17; O 9,87.

2. Éther de naphtyl-1 et d'éthynyle : $C_{10}H_7\,O{-}C{\equiv}CH$, F 42°.

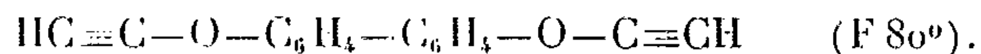
Éther de naphtyl-1 et de vinyle $C_{10}H_7O{-}CH{=}CH_2$ n'a pu être cristallisé.

Éther de naphtyl-1 et de dibromo-1.2 éthyle :



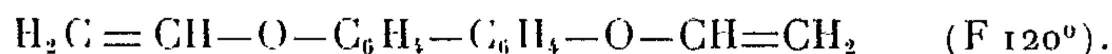
$$C_{10}H_7O{-}CHBr{-}CH_2Br \quad (F\ 110^\circ).$$

3. Diéther de diphényl-4.4' et d'éthynyle :



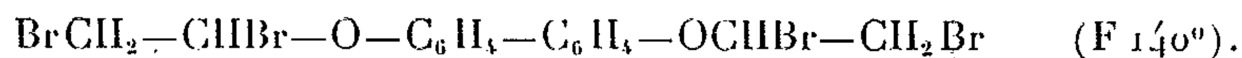
$$HC{\equiv}C{-}O{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}O{-}C{\equiv}CH \quad (F\ 80^\circ).$$

Diéther de diphényl-4.4' et de vinyle :



$$H_2C{=}CH{-}O{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}O{-}CH{=}CH_2 \quad (F\ 120^\circ).$$

Diéther de diphényl-4.4' et de dibromo-1.2 éthyle :



$$BrCH_2{-}CHBr{-}O{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}OCHBr{-}CH_2Br \quad (F\ 140^\circ).$$

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) M. SLIMMER, *Ber.*, 36, 1903, p. 289.

(2) T. L. JACOBS, R. CRAMER et F. T. WEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1849.

(3) L. HATCH et H. WEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1798.

(4) A. V. KALABINA, S. I. SHERGINA et N. L. SHERGINA, *Izv. Vissnikh Ucheb. Zar. Khim. Khim. Tekn.*, 2, 1959, p. 545.

(5) L. MEUNIER et E. DESPARMET, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1907, p. 342 et 35, 1924, p. 481.

(6) N. A. KHAN, DEATHERAGE et BROWN, *Organic Synth.*, 32, 1952, p. 104.

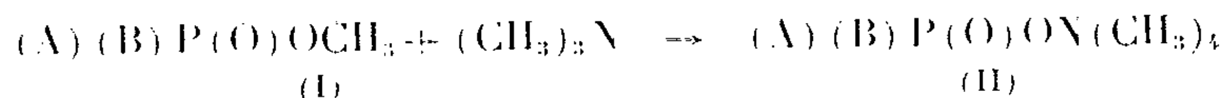
(7) Les éthers d'aryle et de vinyle mis en œuvre, composés jusqu'alors inconnus, ont été préparés par M. Stapfer à l'École Polytechnique de Zürich.

(*Conservatoire des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie tinctoriale.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques dérivés trisubstitués des acides orthophosphorique et phosphonique sur les amines tertiaires en différents milieux organiques.* Note (*) de MM. **Pierre Chabrier, Nguyen Thanh Thuong** et Mlle **Christiane Clergue**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs étudient la fixation de quelques dérivés trisubstitués des acides orthophosphorique et phosphonique sur les amines tertiaires en différents milieux organiques afin de fixer l'ordre de la réaction, de déterminer les coefficients de vitesse et de calculer l'énergie d'activation.

Dans des Notes précédentes [(1), (2), (3), (4)], nous avons signalé que les dérivés trisubstitués de l'acide orthophosphorique de formule générale (I), se fixaient aisément sur la triméthylamine en conduisant aux sels de tétraméthylammonium (II) :

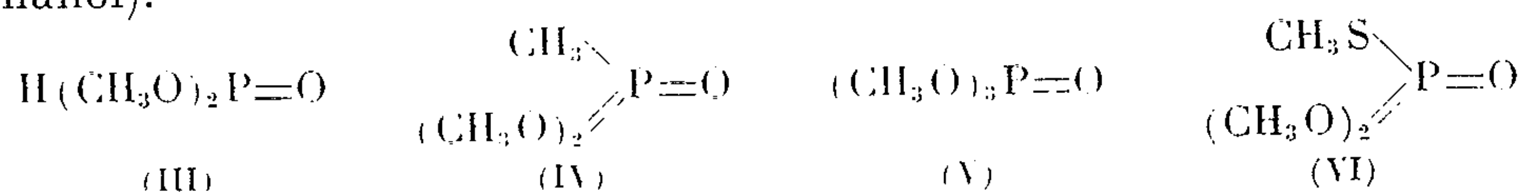


$$(A)(B)P(O)OCH_3 + (CH_3)_3N \rightarrow (A)(B)P(O)ON(CH_3)_4$$
(I) (II)

La vitesse de formation du sel de tétraméthylammonium varie considérablement selon la nature de A et celle de B et selon la nature du milieu.

Les sels d'ammoniums quaternaires (II) constituant dans le cadre de nos recherches des agents de synthèse d'un grand intérêt, nous avons entrepris l'étude systématique de cette réaction de quaternisation généralisée. Les premiers résultats obtenus ont été précédemment signalés (5).

Dans cette Note, nous étudierons comparativement la vitesse de quaternisation des dérivés trisubstitués (III), (IV), (V) et (VI) réagissant sur la triméthylamine (TMA), sur la diméthylbenzylamine (DMBA) et sur la triéthylamine (TEA) en différents milieux organiques (acétone, benzène, méthanol).



$H(CH_3O)_2P{=}O$ (III) ; $CH_3(CH_3O)_2P{=}O$ (IV) ; $(CH_3O)_3P{=}O$ (V) ; $CH_3S(CH_3O)_2P{=}O$ (VI)

Pour les quatre composés étudiés (III), (IV), (V) et (VI), nous avons constaté que le radical « méthyl » migrateur provenait toujours d'un groupement « OCH_3 ». En effet, pour le composé (VI), l'hydrolyse totale du sel de tétraméthylammonium donne lieu à la libération de méthylmercaptan, ce qui indique que le groupement « SCH_3 » n'a pas réagi, et pour le composé (III), on obtient un sel d'ammonium quaternaire et non un sel de triméthylamine, facile à distinguer l'un de l'autre. De telle sorte que les différences de comportement de ces différents composés (III), (IV), (V) et (VI) peuvent être rapportées aux différences de structure :



$H-P$, CH_3-P, CH_3O-P, CH_3S-P

Afin d'étudier la réaction de quaternisation, nous avons engagé les corps réagissants en proportions stœchiométriques (0,1 mol) dans une

série d'ampoules scellées, placées dans un bain thermostaté qui fixe la température de la réaction.

On suit la vitesse de la combinaison en prélevant dans le temps, une ampoule et en dosant par acidimétrie l'amine libre n'ayant pas encore réagi.

Cette réaction apparaît comme une réaction du second ordre. Les valeurs des coefficients de vitesse de la forme

$$K = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right),$$

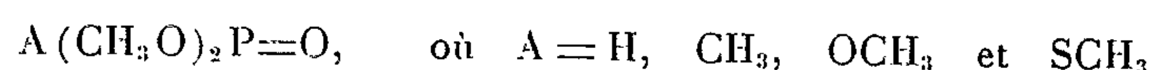
où C, concentration au temps t de l'amine tertiaire de concentration initiale C_0 exprimé en $moles^{-1}.h^{-1}$, sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composés étudiés.	Température (°C).	Solvants.	Amines.	K ($l.mole^{-1}.h^{-1}$).
$(CH_3O)_2P{-}H$ ↓ O	100	Acétone	TMA	12,9
$(CH_3O)_2P{-}CH_3$ ↓ O	100	Méthanol	DMBA	1,596
	100	Acétone	»	0,04
	100	Benzène	»	0,0114
	100	Acétone	TMA	0,341
	100	»	TEA	0,033
$(CH_3O)_2P{-}OCH_3$ ↓ O	61,3	Acétone	DMBA	0,0533
	77	»	»	0,145
	100	»	»	0,561
	61,3	Benzène	»	0,0134
	61,3	Méthanol	»	1,06
	77	»	»	3,00
	100	»	»	12,5
	100	Acétone	TMA	5,30
	100	»	TEA	0,344
$(CH_3O)_2P{-}SCH_3$ ↓ O	61,3	Méthanol	DMBA	2,68
	100	Acétone	»	3,34

L'étude a été effectuée sur des solutions 0,1 mole en ester et en amine tertiaire. On a pris comme coefficient de vitesse pour une réaction réalisée dans des conditions déterminées, la moyenne arithmétique des coefficients de vitesse calculés au temps t.

L'examen de ce tableau permet de reconnaître l'influence d'un certain nombre de facteurs sur la vitesse de réaction de quaternisation en comparant les coefficients de vitesse.

On constate que l'addition d'une amine tertiaire sur un ester de forme



$$A(CH_3O)_2P{=}O, \quad \text{où} \quad A = H,\ CH_3,\ OCH_3 \ \text{et} \ SCH_3$$

se fait sur le radical « méthoxy », que cette réaction est du second ordre, accélérée par une augmentation de la polarité du solvant et par l'augmentation de la température et réduite au contraire par l'abaissement du pouvoir « électron accepteur » du radical A.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) P. CHABRIER et M. SELIM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.

(2) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, M. SELIM et P. LEDUC, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1014.

(3) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, M. SELIM et N. T. THUONG, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1240.

(4) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, M. SELIM et P. LEDUC, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2573.

(5) P. CHABRIER, M. SELIM et ANNIE ROMAIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2788.

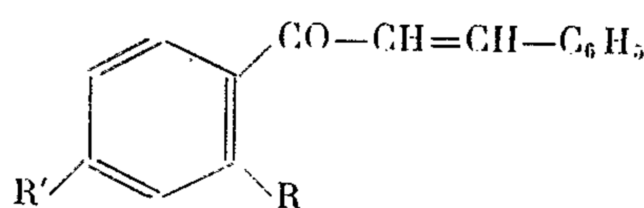
(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris, C.N.R.S.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'époxydes de benzyloxy-2' chalcones et signification biogénétique de leur transformation en hydroxy-3 flavanones.* Note (*) de MM. **Jean Chopin** et **Pierre Durual**, présentée par M. Marcel Delépine.

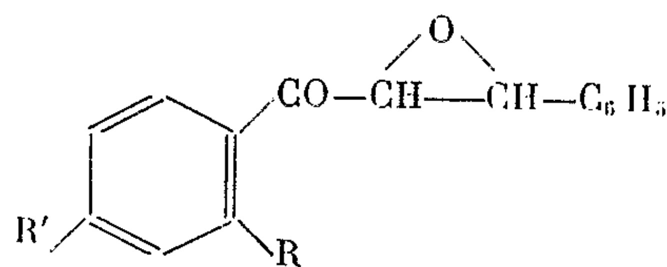
La benzylation en présence d'iodure de sodium des hydroxy-2' chalcones permet l'obtention des époxydes de benzyloxy-2' chalcones par action de l'eau oxygénée en milieu alcalin. L'action des acides ou du trifluorure de bore sur ces peroxydes conduit uniquement aux hydroxy-3 flavanones correspondantes, et non aux isoflavones prévues par une hypothèse biogénétique actuelle.

L'observation par Weitz et Scheffer [1] de la transformation acide de l'époxyde de la chalcone (I) en formyldésoxybenzoïne (V) a suggéré à Baker et Robinson [2] la possibilité d'utiliser cette transposition pour la synthèse d'isoflavones à partir d'époxydes d'hydroxy-2' chalcones.

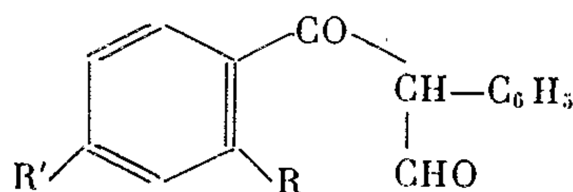
Ces auteurs ne purent toutefois obtenir l'isomérisation souhaitée sur l'époxyde de la diméthoxy-2'.4' chalcone (II). Plus tard cependant Algar et Mc Kenna [3] réussirent la transposition du même époxyde en formyldésoxybenzoïne correspondante (VI), dont la déméthylation par $AlBr_3$ dans le benzène conduisit à l'hydroxy-7 isoflavone, mais avec un très faible rendement.



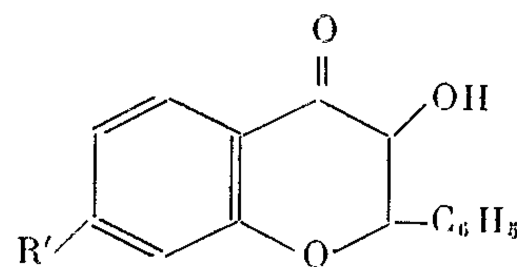
(I) $R = R' = H$
(II) $R = R' = OCH_3$
(III) $R = OCH_2C_6H_5$, $R' = H$
(IV) $R = OCH_2C_6H_5$, $R' = OCH_3$



(VII) $R = OCH_2C_6H_5$, $R' = H$
(VIII) $R = OCH_2C_6H_5$, $R' = OCH_3$



(V) $R = R' = H$
(VI) $R = R' = OCH_3$



(IX) $R' = H$
(X) $R' = OCH_3$

L'hypothèse a été émise par Grisebach [4] de l'intervention d'une telle transposition des époxychalcones dans la biosynthèse des isoflavones, à la suite de l'observation d'une migration du groupement phényle de la phénylalanine dans la biogenèse de la formononétine [5] et de la formation de formyldésoxybenzoïnes par traitement au trifluorure de bore d'époxydes de diverses méthoxychalcones.

Cependant, les seules époxychalcones susceptibles de conduire à des isoflavones qui aient été jusqu'à présent étudiées comportaient en ortho du carbonyle une protection par un groupement méthyle non éliminé au

cours de la réaction. On pouvait alors se demander quel serait le résultat de l'isomérisation dans le cas d'une protection facilement éliminable, par exemple par un groupement benzyle.

Or au cours d'une étude de la benzylation en présence d'iodure de sodium de certaines polyhydroxyacétophénones, Chopin et Roux ([6]) avaient pu obtenir la dibenzylrésacétophénone, montrant ainsi la possibilité de benzyler dans ces conditions l'OH en ortho du carbonyle. Nous avons donc appliqué la même technique à l'hydroxy-2′ chalcone et à l'hydroxy-2′ méthoxy-4′ chalcone et nous avons effectivement obtenu les chalcones benzylées correspondantes, avec des rendements de 70 à 80 %.

La *benzyloxy-2′ chalcone* (III) se présente sous forme d'aiguilles jaune très pâle, F 81-82° (éthanol), λ_{max}^{EtOH} 308 mμ (log ε 4,33), $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1} (KBr). Analyse : $C_{22}H_{18}O_2$, calculé %, C 84,05 ; H 5,77 ; trouvé, % C 84,08 ; H 5,78. Pas de coloration avec $FeCl_3$ alcoolique.

La *benzyloxy-2′ méthoxy-4′ chalcone* (IV), aiguilles jaune pâle, F 105-106° (éthanol), λ_{max}^{EtOH} 311 mμ (log ε 4,32) avec inflexion à 233 mμ, $\nu_{C=O}$ 1630 cm^{-1} (KBr). Analyse : $C_{23}H_{20}O_3$, calculé %, C 80,21 ; H 5,85 ; trouvé %, C 80,16 ; H 5,69. Pas de coloration avec $FeCl_3$ alcoolique. Traitées par H_2O_2 en milieu alcalin hydroalcoolique, ces chalcones conduisent aux époxydes correspondants avec des rendements de 60 à 80 %.

L'époxyde de la benzyloxy-2′ chalcone (VII), cristaux incolores, F 115° (méthanol), λ_{max}^{EtOH} 258 mμ (log ε 4,02) et 317 mμ (log ε 3,60), $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} (KBr). Analyse : $C_{22}H_{18}O_3$, calculé %, C 79,98 ; H 5,49 ; trouvé %, C 80,06 ; H 5,44.

L'époxyde de la benzyloxy-2′ méthoxy-4′ chalcone (VIII), aiguilles incolores F 89° (méthanol), λ_{max}^{EtOH} 235 mμ (log ε 4,24) ; 279 mμ (log ε 4,08) et 314 mμ (log ε 4,01), $\nu_{C=O}$ 1645 cm^{-1}. Analyse : $C_{23}H_{20}O_4$, calculé %, C 76,65 ; H 5,59 ; trouvé %, C 77,61 ; H 5,57.

La solution acétique de l'époxyde (VII) traitée à l'ébullition par HCl concentré donne après dilution un précipité dont la recristallisation dans le méthanol fournit des cristaux F 176-177° dont les spectres ultraviolet et infrarouge sont identiques à ceux de l'*hydroxy-3 flavanone* (IX) préparée par action de l'eau oxygénée alcaline sur l'hydroxy-2′ chalcone suivant ([7]). Le point de fusion mélangé n'est pas abaissé.

Le même produit est également obtenu par traitement de la solution éthérée de l'époxyde (VII) par le complexe éther-BF_3 suivant la technique décrite par House ([8]) pour la transposition de l'époxychalcone.

L'analyse par chromatographie en couche mince des eaux mères de cristallisation du produit brut de réaction montre la présence de traces d'hydroxy-3 flavone, surtout dans la débenzylation acide.

Ces résultats sont en accord avec ceux que Wheeler et coll. ([9]) ont obtenus tout récemment par action de BF_3 sur l'époxyde de la tosyloxy-2′ chalcone.

D'autre part, l'époxyde (VIII) traité, soit par HCl en milieu acétique, soit par BF_3 en milieu éthéré, conduit à l'*hydroxy-3 méthoxy-7 flavanone* (X),

cristaux incolores, F 150° [litt. 150° (10), 146-147° (11)], λ_{max}^{EtOH} 275 mμ (log ε 4,12) et 310 mμ (log ε 3,80), inflexion vers 230 mμ; ν_{OH} 3450 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} (KBr). Analyse : $C_{16}H_{14}O_4$, calculé %, C 71,10; H 5,22; trouvé %, C 71,21 ; H 5,22.

L'acétylation pyridinique donne un acétate F 160° [litt. 161° (10), 159-161° (11)] et le traitement par le carbonate de bismuth (12) conduit à l'hydroxy-3 méthoxy-7 flavone F 178°, λ_{max}^{EtOH} 237, 254, 319 et 340 mμ, identique au produit de synthèse obtenu par action à chaud de H_2O_2 sur l'hydroxy-2′ méthoxy-4′ chalcone en milieu alcalin (10).

La chromatographie en couche mince du produit brut de la réaction avec BF_3 montre une seule tache correspondant à l'hydroxy-3 méthoxy-7 flavanone.

Ainsi, dans les deux cas que nous avons étudiés, la transposition ne conduit pas aux isoflavones, mais aux hydroxy-3 flavanones, c'est-à-dire aux mêmes produits que la réaction de H_2O_2 à froid en milieu alcalin sur les hydroxy-2′ chalcones, dans laquelle est depuis longtemps postulée la formation intermédiaire d'un époxyde (13).

*Dans ces conditions, l'hypothèse biogénétique faisant appel à une transposition directe des époxydes d'*o*-hydroxychalcones en isoflavones nous paraît devoir être rejetée.*

Nous poursuivons ce travail sur d'autres époxydes de benzyloxy-2′ chalcones en vue d'examiner l'influence des substituants sur la transposition des époxydes.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) *Ber.*, 54, 1921, p. 2344.
(2) *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1798.
(3) *Proc. Royal Irish. Acad.*, 49 B, 1944, p. 225.
(4) H. Grisebach, *The biosynthesis of isoflavones*, in W. D. Ollis, *Recent developments in the chemistry of natural phenolic compounds*, Pergamon Press, 1961.
(5) H. Grisebach et N. Doerr, *Naturwiss.*, 17, 1959, p. 514.
(6) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 176.
(7) M. Murakami et T. Irie, *Proc. Imp. Acad.* (Tokyo), 11, 1935, p. 229.
(8) H. O. House, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1235.
(9) T. R. Gornley, W. I. O'Sullivan, E. M. Philbin et T. S. Wheeler, *Chem. and Ind.*, 1962, p. 1863.
(10) G. W. K. Cavill, F. M. Dean, A. Macgookin, B. M. Marshall et A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4573.
(11) T. Oyamada, *J. Chem. Soc.* (Japan), 64, 1943, p. 331 et 471.
(12) J. H. Guider, T. H. Simpson et D. B. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 170.
(13) T. A. Geissman et D. K. Fukushima, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1686.

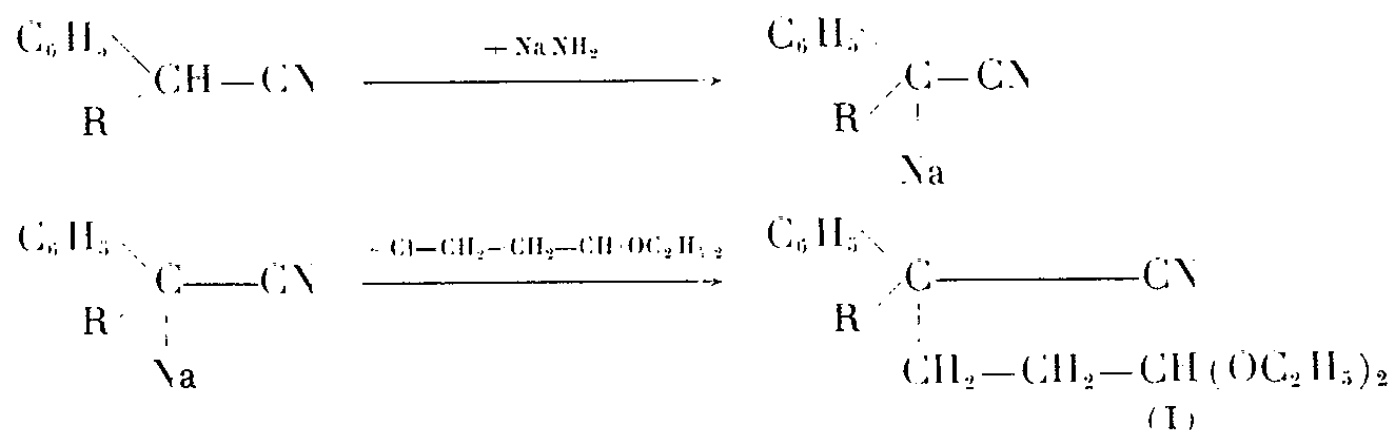
(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse des nitriles-aldéhydes glutariques α, α-disubstitués, et leur oxydation.* Note (*) de M. **Guy Poulain**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation de l'acétal diéthylique du β-chloropropanal sur les dérivés sodés des acétonitriles α, α-disubstitués, conduit aux nitriles-acétals glutariques α, α-disubstitués. Ceux-ci par hydrolyse donnent les nitriles-aldéhydes correspondants. L'hydrolyse oxydante des nitriles-acétals en question, ou l'oxydation des nitriles-aldéhydes par le nitrate d'argent ammoniacal ou le permanganate de potassium conduit toujours aux nitriles-acides glutariques α, α-disubstitués, contrairement à ce qui a été constaté en série succinique dans laquelle on obtient respectivement ou le diacide, ou l'imide ou l'acide-nitrile correspondant.

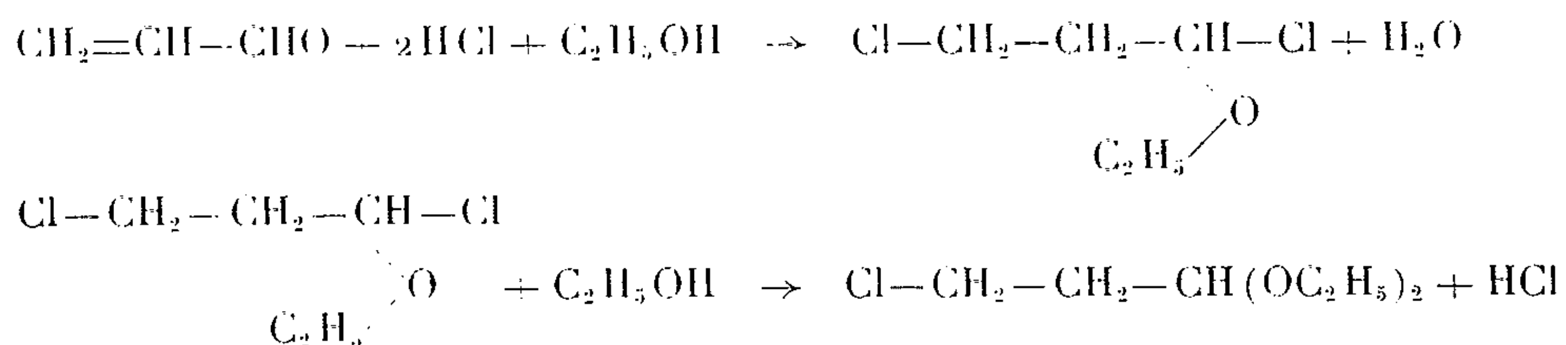
Comme suite à notre étude des acides-aldéhydes glutariques α, α-disubstitués ([1]) et à celle des nitriles-acétals et nitriles-aldéhydes succiniques α, α-disubstitués [([2]), ([3])], nous nous sommes intéressés aux homologues directement supérieurs de ces derniers : c'est-à-dire aux nitriles-acétals et aux nitriles-aldéhydes glutariques α, α-disubstitués, qui, à notre connaissance n'ont fait jusqu'à présent l'objet d'aucune recherche.

Les nitriles-acétals (I) s'obtiennent aisément par condensation de l'acétal diéthylique du β-chloropropanal sur les dérivés sodés des acétonitriles α, α-disubstitués, suivant les réactions ci-dessous :



La sodation du nitrile-acétique α, α-disubstitué est réalisée dans l'éther ou le benzène anhydre. Le dérivé sodé ainsi obtenu est ensuite condensé (dans le même milieu) avec l'acétal diéthylique du β-chloropropanal en question.

Ce dernier est préparé à partir de l'acroléine. En opérant cette dernière synthèse en deux stades [au lieu d'un seul comme l'indique la littérature ([4])], nous avons pu obtenir l'acétal β-chloré cherché avec un rendement en produit pur voisin de 50 à 55 % au lieu de 30 %. Cette préparation est résumée ci-dessous :



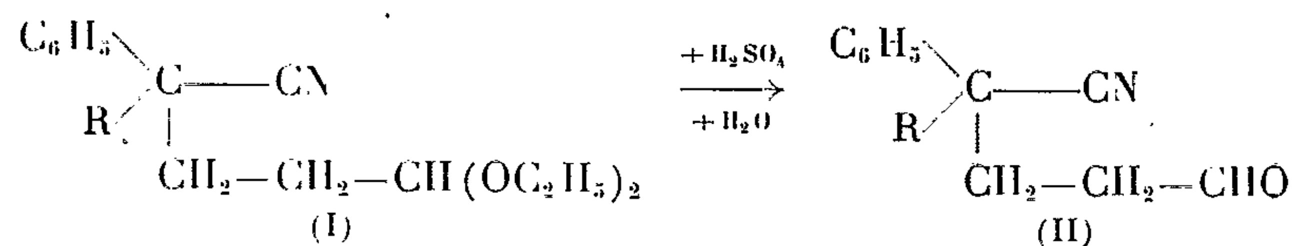
Les nitriles-acétals glutariques α, α-disubstitués (I) préparés sont des huiles incolores, sauf pour $R = C_6H_5$ et $R = C_6H_{11}$ (cyclohexyl), termes qui sont cristallisés. Nous donnons au tableau I les constantes physiques de ces composés.

TABLEAU I.

Nitriles-acétals (I).

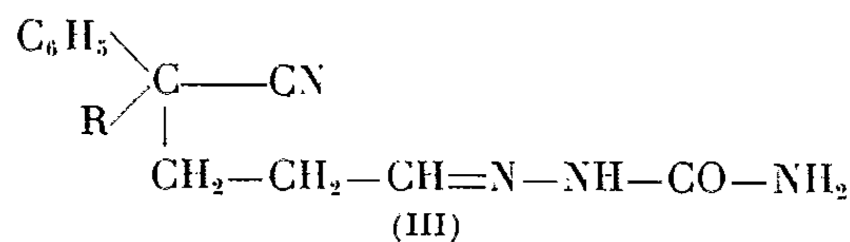
R.	Formules.	É (°/mm Hg).	F° (C).	n_D.
H	$C_{15}H_{21}NO_2$	140/2	-	1,4890 à 21°
CH_3	$C_{16}H_{23}NO_2$	158/3	-	1,4485 »
C_2H_5	$C_{17}H_{25}NO_2$	136/1	-	1,4880 à 20°
$n.C_3H_7$	$C_{18}H_{27}NO_2$	142/1	-	1,4867 à 23°
C_6H_5	$C_{21}H_{25}NO_2$	178-180/1	44	-
$C_6H_5-CH_2$	$C_{22}H_{27}NO_2$	184/1	-	1,5330 à 20°
C_6H_{11} (cyclohexyl)	$C_{21}H_{31}NO_2$	182/1	96-97	-

Les nitriles-acétals glutariques (I) par hydrolyse conduisent aux nitriles-aldéhydes glutariques α, α-disubstitués (II). Cette hydrolyse est effectuée par l'acide sulfurique dilué en milieu hydroalcoolique à l'ébullition :



Les nitriles-aldéhydes glutariques (II) ainsi obtenus sont distillables sous pression réduite. Seul le terme diphénylé cristallise après cette distillation.

Ces composés, comme leurs homologues succiniques, présentent à l'état libre les fonctions nitrile et aldéhyde. Nous avons pu préparer les semicarbazones (III) correspondant à cette dernière fonction :



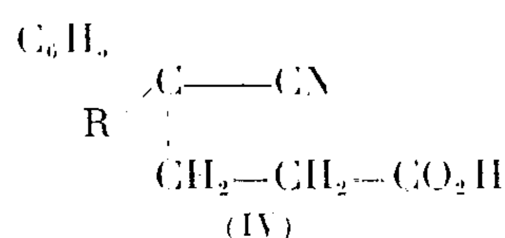
Au tableau II ci-après nous donnons les constantes de ces nitriles-aldéhydes (II) et de leurs semicarbazones anhydres (III) car certaines peuvent cristalliser avec une ou plusieurs molécules d'eau.

En série succinique, l'hydrolyse oxydante des nitriles-acétals, et l'oxydation des nitriles-aldéhydes par le nitrate d'argent ammoniacal nous avaient conduits respectivement aux diacides ou imides ([3]). De plus, dans une publication prochaine, nous indiquerons que l'oxydation par le permanganate de potassium de ces mêmes dérivés conduit aux acides-nitriles. Aussi, avons nous appliqué ces mêmes méthodes aux homologues glutariques obtenus précédemment.

TABLEAU II.

R.	Nitriles-aldéhydes (II). Formules.	Éb(°/mm Hg).	F(°C).	Semicarbazones (III). Formules.	F(°C).
H	$C_{11}H_{11}NO$	$144\text{-}146/_{3}$	–	$C_{12}H_{14}N_4O$	122-123
CH_3.	$C_{12}H_{13}NO$	$142/_{2}$		$C_{13}H_{16}N_4O$	144
C_2H_5.	$C_{13}H_{15}NO$	$146/_{2}$	–	$C_{14}H_{18}N_4O$	151
$n.C_3H_7$.	$C_{14}H_{17}NO$	$146\text{-}148/_{1,5}$		$C_{15}H_{20}N_4O$	128-130
C_6H_5.	$C_{17}H_{15}NO$	$184\text{-}186/_{1,5}$	76-77	$C_{18}H_{18}N_4O$	148
$C_6H_5\text{—}CH_2$	$C_{18}H_{17}NO$	$208\text{-}210/_{2}$	–	$C_{19}H_{20}N_4O$	152
C_6H_{11} (cyclohexyl) . . .	$C_{17}H_{21}NO$	$170/_{0,8}$	–	$C_{18}H_{24}N_4O, H_2O$	95-96

Nous avons ainsi pu constater que quelle que soit la méthode d'oxydation citée précédemment nous avons toujours obtenu les mêmes composés : les nitriles-acides glutariques α, α-disubstitués (IV) :



Cette différence entre les deux séries homologues montre bien, d'une part la faible aptitude des composés glutariques à donner des composés cycliques, et d'autre part la résistance accrue du groupement nitrile à l'hydrolyse.

Nous donnons au tableau III ci-dessous les nitriles-acides glutariques α, α-disubstitués (IV) ainsi obtenus.

TABLEAU III.

Nitriles-Acides (IV).

R.	Formules.	F(°C).
CH_3	$C_{12}H_{13}NO_2$	77-78 (6)
C_2H_5	$C_{13}H_{15}NO_2$	92-93 [(5), (6)]
$n.C_3H_7$	$C_{14}H_{17}NO_2$	63-65 [(5), (6)]
C_6H_5	$C_{17}H_{15}NO_2$	161-162 (7)
$C_5H_5\text{—}CH_2$.	$C_{18}H_{17}NO_2$	158 [(5), (6)]
C_5H_{11} (cyclohexyl)	$C_{17}H_{21}NO_2$	182

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) F. SALMON-LEGAGNEUR et G. POULAIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5147.

(2) F. SALMON-LEGAGNEUR et G. POULAIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 702.

(3) G. POULAIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2632.

(4) *Synthèses Organiques*, Masson et Cie, Paris, II, p. 3.

(5) F. SALMON-LEGAGNEUR et C. NEVEU, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1060.

(6) F. SALMON-LEGAGNEUR et C. NEVEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 70.

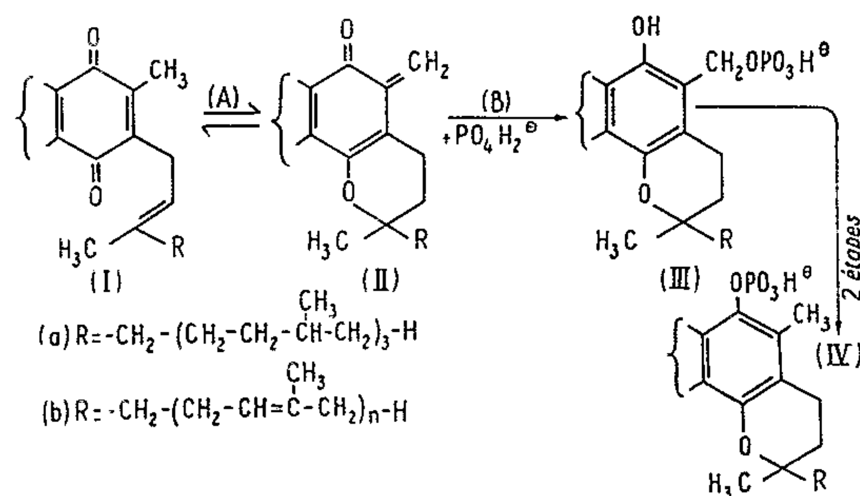
(7) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 182 et *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 994.

(*Laboratoire de Chimie I de la Faculté des Sciences et de l'E.N.S.C.R., quai Dujardin, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la phosphorylation oxydative. Sur l'isomérisation acide de la vitamine* $K_{1(20)}$ [1]. Note [*] de MM. **Pierre Mamont**, **Robert Azerad**, **Paul Cohen**, **Michel Vilkas** et **Edgar Lederer**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence de la formation de la méthylène-quinone (II*a*) au cours de l'isomérisation acide de la vitamine $K_{1(20)}$, par l'isolement du dimère (V) et du produit de condensation (VII) avec le styrène.

Au Symposium International de Bruxelles, en juin 1962 [2], nous avions émis une hypothèse de travail concernant le mécanisme de la phosphorylation oxydative, reprise en détail dans une publication ultérieure [3]. Ce mécanisme, qui offre une explication plausible de la formation des phosphates de chromanyle-6 (IV), intermédiaires supposés dans la phosphorylation oxydative [[4], [5]] est basé essentiellement sur l'isomérisation réversible d'une quinone naturelle méthylée en -2 et à chaîne latérale β, γ-insaturée (vitamines K, ubiquinones) (I), en une méthylène-quinone chromannique (II), capable d'additionner l'anion phosphate en 1-4 du système conjugué O=C—C=CH_2 pour donner le phosphate benzylique (III).



La parution de deux Notes de Folkers et coll. [6] qui viennent d'apporter la confirmation expérimentale, non enzymatique, de la première étape (A) du processus envisagé nous incite à publier dès maintenant nos résultats dans ce domaine.

L'action sur la vitamine $K_{1(20)}$ (113 mg) d'une solution 0,1 M d'acide perchlorique dans l'acide acétique (12,5 ml), en solution dans le chlorure de méthylène (500 ml) pendant 4 h à + 4°, fournit après extraction et lavage au bicarbonate, environ 100 mg d'une huile jaune qui est chromatographiée successivement sur colonne de Florisil (30 g, élution par 20 % d'éther dans l'hexane), puis sur couche mince de gel de silice (20 × 20 cm, hexane-éthylméthylcétone, 97 : 3). On obtient 16 mg d'une huile jaune qui cristallise au froid; après recristallisation dans le mélange éther-éthanol, F 77-79°. R_f dans le système A (papier siliconé; propanol-eau, 4 : 1) : 0,11; dans le système B (papier siliconé; propanol-eau- acide acétique,

Tableau des déplacements chimiques dans CCl_4 *à* 60 Mc (en c/s).
(Protons du tétraméthylsilane = 0.)

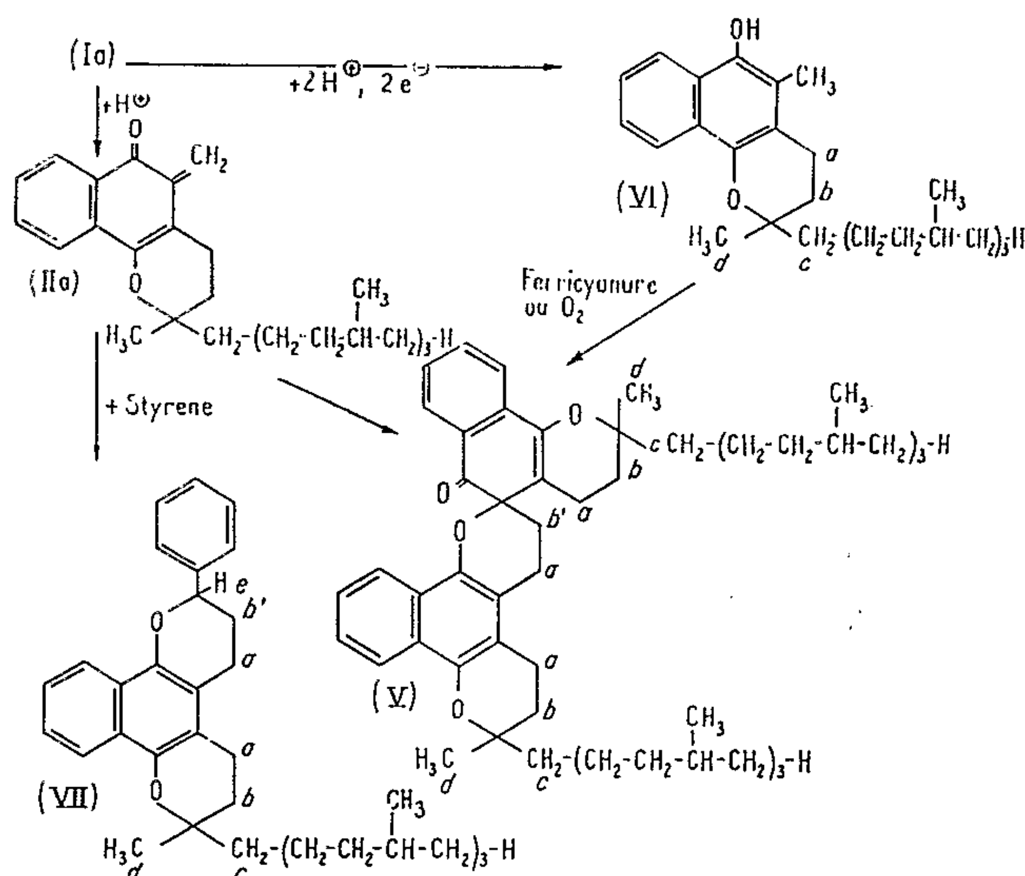
	Ar-*H*			Ar-CH_2-	Ar-CH_3	-*CH*=	=C-CH_2-	CH_3-C=	-CH_2-C- (chaîne)	CH_3-CH (chaîne)
Vitamine K_1 (20)	485 à 472 464 à 452 (2 groupes de 5 pics)			202-195 (d)	130 (s) (aigu)	306-298-292 (t)	117 (large)	107 (s) (aigu)	72 (s)	55-52-50 (3s) (aigus)
Nombre de protons calculé	4			2	3	1	2	3	19	12
Nombre de protons trouvé	4,0			1,9	3,2	1,0			-	-
	Ar-*H*	-*CH*- *e*	-*OH*-	-CH_2- *a*	Ar-CH_3	-CH_2- *b'* *b*	Ar-O-C-CH_2- *c*	Ar-O-C-CH_3 *d'*	-CH_2-C- (chaîne)	CH_3-CH (chaîne)
Naphtochromanol-6 (VI)	473 à 466 445 à 432 (2 groupes de pics)		Varie de 258 à 276 (large)	160 (large)	133 (large)	117-111-104 (t)	92 (large)	78 (s) (aigu)	72 (s)	55 et 49 (2s)
Nombre de protons calculé	4		1	2	3	2	2	3	19	12
Nombre de protons trouvé	4,0		1,0	-	-	-	-	-	-	-
Produit de dimérisation acide de la vitamine K_1 (20) (V)	485 à 432 (4 groupes de pics)			154 (large)		119-112-107 (t)	93 (large)	75 (s)	72 (s)	54 et 48 (2s)
Nombre de protons calculé	8			6		6	4	6	38	24
Nombre de protons trouvé	-			-		-	-	-	-	-
Produit d'oxydation du naphtochromanol-6 (VI) (V)	487 à 433 (4 groupes de pics)			153 (large)		113 (t) (large)	93 (large)	77 (épaulement)	73 (s)	55 et 49 (2s)
Nombre de protons calculé	8			6		6	4	6	38	24
Nombre de protons trouvé	8,0			5,7		-	-	-	-	-
Produit de condensation de la vitamine K_1 (20) avec le styrène	489 à 472 447 à 423 (2 groupes de pics)	301 (large)		163-156 -150 (t) (large)		140-136 -130 (t) (large) / 117-110 -104 (t)	91 (large)	78 et 79 (2s) (aigus)	72 (s)	55 et 49 (2s)
Nombre de protons calculé	2 7	1		4		2 / 2	2	3	19	12
Nombre de protons trouvé	2,0 7,3	1,0		4,1		2 / -	-	-	-	-

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été effectués sur un appareil Varian A 60 grâce à M. A. Gaudemer et Mme L. Alais à l'Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette.

79 : 20 : 1) : 0,13, différents des R_f de la vitamine $K_{1(20)}$ (0,44; 0,45). L'analyse et les propriétés spectrales de ce corps sont en accord avec la formule (V), correspondant à un dimère de la méthylènequinone (II *a*). Analyse : calculé %, C 82,61; H 10,29; trouvé %, C 82,54; H 9,92. Spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{cyclohexane}$ 253, 324 et 338, épaulement à 249 mμ (ε 59 000, 7 900 et 8 400). Spectre infrarouge : λ_{max}^{fondu} 2 882, 1689, 1642, 1589, 1101, 1041, 980, 763 et 705 cm^{-1}. P. M. (par distillation isothermique) : calculé, 900; trouvé, 960. Spectre de résonance magnétique nudléaire (*voir* tableau) : le déplacement des signaux à 202-195 et 298 c/s de la vitamine $K_{1(20)}$ vers les champs magnétiques plus élevés : 154 et 112 c/s ainsi que l'apparition d'un signal à 75 c/s (CH_3-*d*) [7] indiquent une cyclisation de la chaîne latérale en noyau chromanne. De plus, l'absence complète du signal du méthyle aromatique de la vitamine $K_{1(20)}$ à 130 c/s confirme la transformation de ce méthyle en un nouveau groupement.

Folkers et coll. [6] signalent sans donner de détails expérimentaux, l'obtention du même dimère (V) sous forme d'huile dans l'isomérisation par l'acide sulfurique de la vitamine $K_{1(20)}$.

L'oxydation lente à l'air, ou mieux par le ferricyanure de potassium en milieu alcalin du naphtochromanol-6 (VI) fournit un composé identique (V) par ses spectres ultraviolet, infrarouge et de résonance magnétique nucléaire et par son comportement chromatographique sur papier siliconé et sur couche mince de gel de silice. Cette dimérisation par oxydation au ferricyanure de (VI) est à rapprocher des résultats analogues obtenus avec l'α-tocophérol [[8], [9]] et le pentaméthyl-2.2.5.7.8 chromanol-6 [9].



L'isolement du dimère (V) par traitement acide de la vitamine $K_{1(20)}$ constitue une confirmation de la formation transitoire de la méthylènequinone (II *a*) suivie d'une dimérisation par addition en 1-4 d'une autre molécule de (II *a*).

Une autre confirmation a pu être apportée en effectuant l'isomérisation acide de la vitamine $K_{1(20)}$ en présence d'un excès de styrène; celui-ci est connu, en effet, pour donner des condensations diéniques avec les méthylène-quinones [([10]), ([11])]. En traitant 90 mg de vitamine $K_{1(20)}$ par 500 ml de chlorure de méthylène contenant 10 ml d'acide perchlorique 0,1 M dans l'acide acétique et 207 mg de styrène, pendant 3 h, à la température ordinaire, on obtient après extraction, lavage au bicarbonate et chromatographie sur colonne de gel de silice (40 g, élution par 5 % d'éthylméthylcétone dans l'hexane) 86 mg d'une huile jaune. Après purification sur couche mince (4 plaques 20 × 20 cm de gel de silice), on élue 55 mg d'une huile faiblement jaune. L'analyse et les propriétés spectrales de ce corps sont en accord avec la formule (VII), résultant de l'addition d'une molécule de styrène à la méthylène-quinone (II *a*). Analyse : calculé %, C 84,42; H 9,81; trouvé %, C 84,61; H 9,75. Spectrométrie de masse : pic moléculaire à $m/e = 554$, pics à m/e 450 et à m/e 104 indiquant une scission en un ion vitamine K_1 (450) et un ion styrène (104) ([12]). R_f, système A : 0,24; système B : 0,29. Spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{cyclohexane}$ 252, 324 et 339 mμ, épaulement à 248 mμ (ε 35 500, 7 500, 7 750). Spectre infrarouge : ν_{max}^{huile} 2 878, 1625, 1590, 1102, 1048, 952, 764 et 697 cm^{-1}. Spectre de résonance magnétique nucléaire (*voir* tableau) : il présente le groupe de pics caractéristique des protons du noyau benzénique, superposé au groupe d'une partie des protons naphtaléniques à 447-428 c/s et un signal isolé à 301 c/s correspondant à l'hydrogène angulaire *e* ([7]); absence de signal isolé à 130 c/s (Ar-CH_3), mais apparition d'un triplet additionnel à 136 c/s correspondant au CH_2-*b'* ([7]).

(*) Séance du 8 juillet 1963.

([1]) 3e Communication; 1re et 2e Communications *voir* ([2]) et ([3]).

([2]) M. VILKAS et E. LEDERER, *Ind. Chim. Belge*, 27, 1962, p. 558.

([3]) M. VILKAS et E. LEDERER, *Experientia*, 18, 1962, p. 546.

([4]) *Ciba Foundation Symposium on Quinones in Electron Transport*, J. and A. Churchill Ltd., 1961.

([5]) A. ASANO, A. F. BRODIE, A. F. WAGNER, P. E. WITTREICH et K. FOLKERS, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. P. C. 2411.

([6]) A. F. WAGNER, A. LUSI, C. H. SHUNK, B. O. LINN, D. E. WOLF, C. H. HOFFMAN, R. E. ERICKSON, B. ARISON, N. R. TRENNER et K. FOLKERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1534 et 1535.

([7]) Les lettres en italique se rapportent aux formules (V), (VI) et (VII).

([8]) D. R. NELAN et C. D. ROBESON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2963.

([9]) P. SCHUDEL, H. MAYER, J. METZGER, R. RÜEGG et O. ISLER, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 636.

([10]) K. HULTZSCH, *J. Prakt. Chem.*, 158, 1941, p. 275.

([11]) J. BRUGIDOU et H. CHRISTOL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3149 et 3323.

([12]) Le spectre de masse a été effectué à l'Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, grâce au Docteur Mac Closkey.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, Paris*, 6e et *Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris*, 5e.)

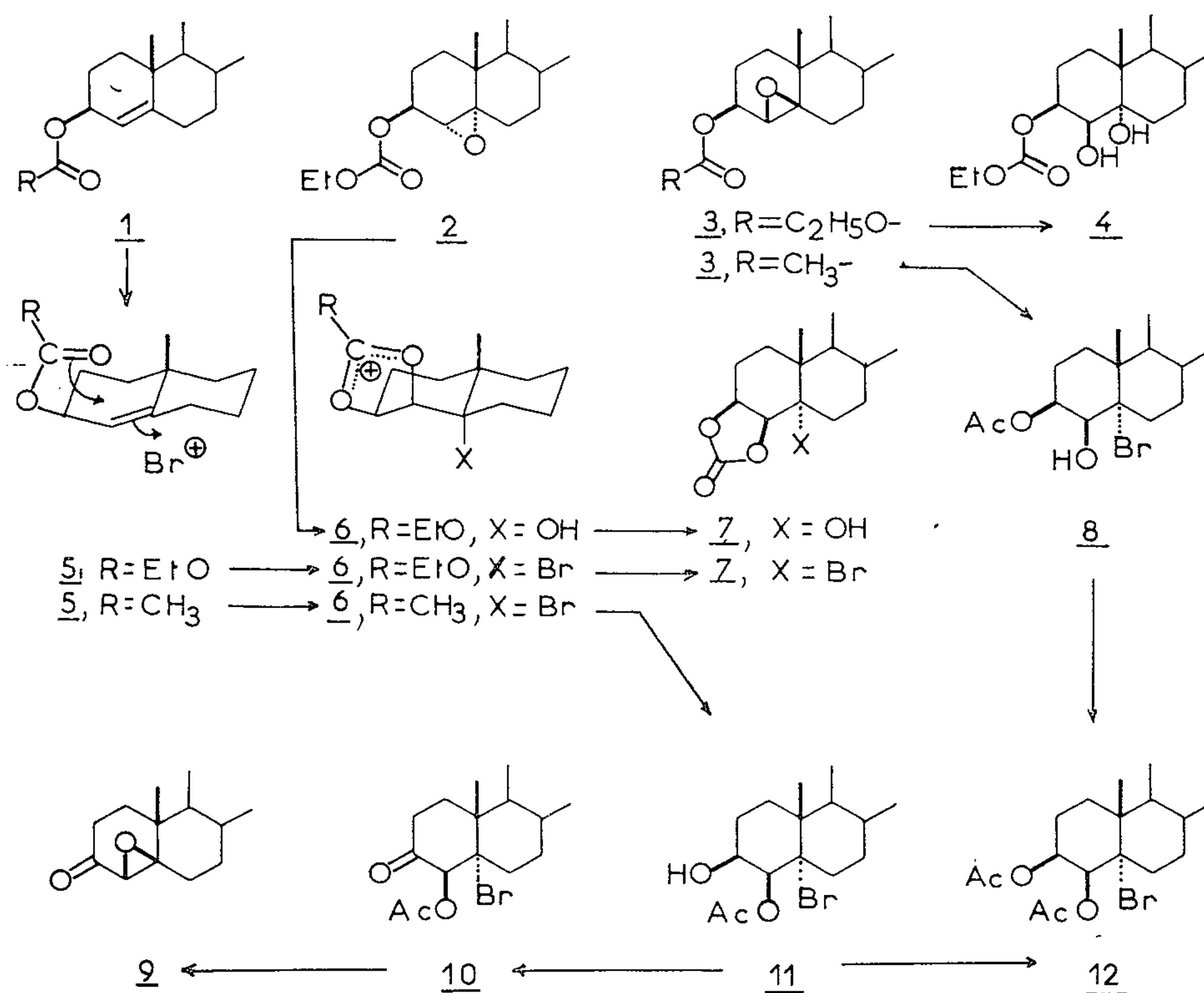
CHIMIE ORGANIQUE. — *Emploi des époxydes-4.5 pour l'introduction stéréosélective d'un substituant en position 4 des stéroïdes* V [1]. *Sur quelques réactions de voisinage entre un groupe acétoxy-3 β ou cathyloxy-3 β et une liaison éthylénique en 4.5 ou un époxyde en 4 α, 5 α.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia** et **Beat Fürer**, présentée par M. Georges Champetier.

Le cathyloxy-3β époxy-4α, 5α cholestane (2) traité par un acide minéral dilué, donne le carbonate cyclique (7, X = OH), tandis que le cathylate-époxyde-β isomère (3, R = C_2H_5O—) ne donne qu'une réaction normale vers (4). Il est montré que la double liaison des esters (1) est attaquée par le brome positif avec participation du groupe acétoxy-3β ou cathyloxy-3β voisin, ce qui donne respectivement les composés (11) ou (7, X = Br). On peut expliquer ces réactions de voisinage par les formules (5) et (6).

Les résultats obtenus précédemment sur la participation du groupe acétate voisin aux réactions de l'époxy-4 α, 5 α acétoxy-3 β cholestane [2] nous ont amenés à examiner les propriétés du cathyloxy-3 β époxy-4 α, 5 α cholestane (2). Par le procédé de L. F. Fieser et coll. [3], c'est-à-dire à l'aide de chloroformiate d'éthyle et de pyridine, le Δ^4-cholesténol-3 β est transformé en cathyloxy-3 β cholestène-4 (1, R = C_2H_5O—), F 103°, $[\alpha]_D + 10°$. Puis, par action d'un peracide organique, on obtient le cathylate-époxyde-4 α, 5 α (2), F 107°, $[\alpha]_D + 45°$ (1748 et 1258 cm^{-1}), qui peut aussi être préparé par action du chloroformiate d'éthyle et de la pyridine sur l'époxy-4 α, 5 α cholestanol-3 β. La réaction acidocatalysée du cathylate-époxyde (2) nécessite des conditions plus énergiques que celles employées pour l'acétate-époxyde. En opérant dans le tétrahydrofuranne à reflux en présence d'acide perchlorique aqueux, on obtient 70 % de carbonate cyclique (7, X = OH), F 250°, $[\alpha]_D + 38°$, dont la formation a lieu par l'intermédiaire de l'ion cyclique (6, R = C_2H_5O—, X = OH). La structure de ce carbonate cyclique, appuyée sur la position caractéristique de sa bande carbonyle à 1 761 cm^{-1}, est prouvée par la préparation du même carbonate cyclique (7, X = OH) par action du phosgène et de la pyridine sur le cholestanetriol-3 β, 4 β, 5 α.

Nous avons d'autre part préparé le cathyloxy-3 β époxy-4 β, 5 β cholestane (3, R = C_2H_5O—), F 101°, $[\alpha]_D + 28°$ (1750 et 1264 cm^{-1}) par action du chloroformiate d'éthyle et de la pyridine sur l'époxy-4 β, 5 β cholestanol-3 β. Conformément à notre attente, ce cathylate-époxyde-4 β, 5 β par ouverture acidocatalysée, ne donne que le cathyloxy-3 β cholestanediol-4 β, 5 α (4), F 157°, $[\alpha]_D + 14°$ (1745, 1721, 1319 et 1290 cm^{-1}), identique en tous points à un échantillon préparé par esterification du cholestanetriol-3 β, 4 β, 5 α. L'ensemble de ces résultats confirme encore la nécessité d'une disposition stéréochimiquement favorable des fonctions pour le succès d'une réaction de voisinage.

En 1959, D. J. Collins ([4]) avait indiqué une bonne préparation de l'époxy-4 β, 5 β cholestanol-3 β par action de la potasse sur une acétoxy-bromhydrine. Pour cette dernière, obtenue par action de la N-bromo-succinimide et de l'acide perchlorique dilué sur une solution d'acétoxy-3 β cholestène-4 (1, R = CH_3) dans le dioxanne, il proposait la structure d'un acétoxy-3 β bromo-4 α cholestanol-5 β. Cette structure ne nous paraissait pas définitive, car il fallait tenir compte de la participation bien connue de certains groupes voisins à l'addition sur les doubles liaisons. Par exemple, S. Winstein et coll. ([5]) avaient montré que l'action acidocatalysée



de la N-bromosuccinimide sur des amides éthyléniques donnait des bromo-oxazolines. En appliquant le mécanisme général de S. Winstein et coll. au cas de l'acétate éthylénique (1, R = CH_3), on pouvait s'attendre à une réaction (5, R = CH_3) conduisant à l'ion cyclique (6, R = CH_3, X = Br) qui respecte la règle d'addition diaxiale à une oléfine et dont l'hydrolyse pouvait donner finalement l'acétoxy-4 β bromo-5 α cholestanol-3 β (11).

En définitive, nous avons pu montrer que l'acétoxybromhydrine de Collins avait bien la structure (11). En effet, le brome est bien en 5 α, car le monoacétate (11), F 148°, $[\alpha]_D$ + 32° (3 570, 1 740 et 1 250 cm^{-1}), donne par acétylation un diacétoxy-3 β, 4 β bromo-5 α cholestane (12), F 150°, $[\alpha]_D$ + 25°, identique en tous points à celui déjà obtenu par L. F. Fieser et coll. ([6]) à partir de l'acétoxy-3 β bromo-5 α cholestanol-4 β (8).

Ce dernier 3-monoacétate (8), F 144°, $[\alpha]_D + 18°$ (3 390, 1 706, 1 282 et 1241 cm^{-1}) avait été préparé par L. F. Fieser et coll. ([6]) en faisant agir l'acide bromhydrique sur l'acétate-époxyde-4 β, 5 β (3, R = CH_3).

Le fait que le monoacétate (11) soit différent de celui (8) pouvait déjà montrer que le groupe hydroxyle libre de (11) était en position 3. Pour le confirmer, nous avons oxydé selon Jones-Kiliani le monoacétate (11) en acétoxy-4 β bromo-5 α cholestanone-3 (10), F 125°, $[\alpha]_D + 91°$, dont la cyclisation par la potasse dans le méthanol aqueux a finalement donné l'époxy-4 β, 5 β cholestanone-3 (9) identique en tous points à un échantillon authentique préparé selon Pl. A. Plattner, H. Heusser et coll. ([7]).

La transformation (1, R = CH_3) → (11) ne semble pas être limitée aux acétates puisque, par action du brome sur le cathylate éthylénique (1, R = C_2H_5O—), nous avons obtenu un produit F 172°, $[\alpha]_D + 23°$, dont l'analyse et les propriétés spectrales (1 815 cm^{-1}) appuient la structure d'un carbonate cyclique du bromo-5 α cholestanediol-3 β, 4 β (7, X = Br).

Nous poursuivons l'étude de ces réactions de voisinage avec d'autres fonctions.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) IVe Mémoire : *voir réf.* (2).

(2) K. S. Julia et J.-P. Lavaux, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1238.

(3) L. F. Fieser, J. E. Herz, M. W. Klohs, M. A. Romero et T. Utne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3309.

(4) D. J. Collins, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3919.

(5) L. Goodman, S. Winstein et R. Boschan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4312.

(6) L. F. Fieser, T. Goto et B. K. Bhattacharyya, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1700.

(7) Pl. A. Plattner, H. Heusser et A. B. Kulkarni, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1822.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la séparation des cétoximes dérivées du cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle (CPMC) et leur transposition selon Beckmann.* Note (*) de M. **Étienne Cuingnet** et Mlle **Michèle Adalberon**, présentée par M. René Fabre.

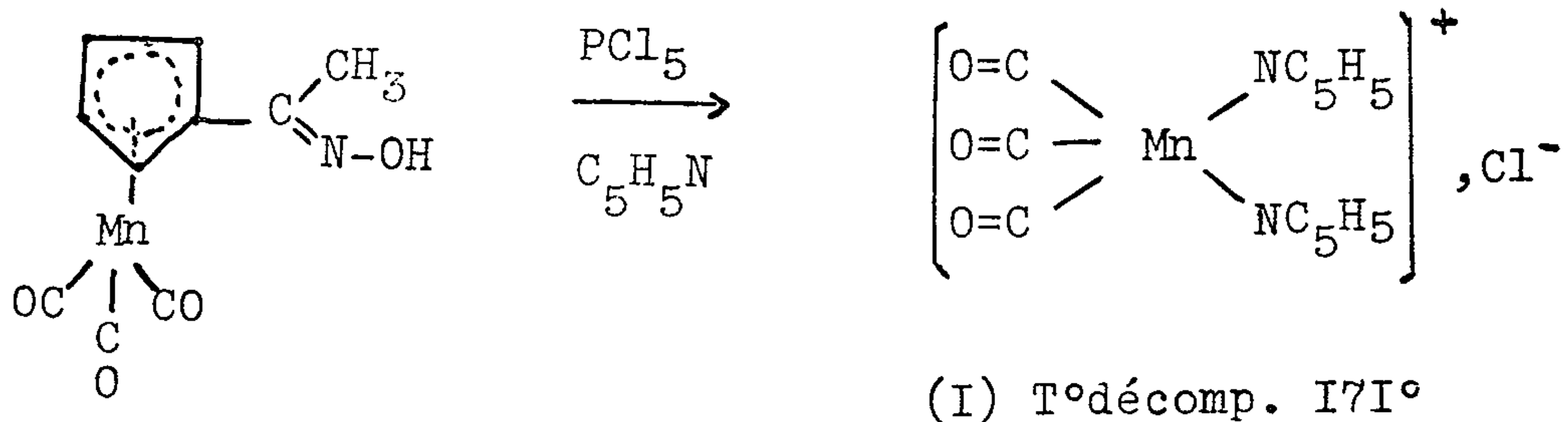
Isolement des oximes « syn » et « anti » du benzoyl-CPMC, du benzoyl-méthyl-CPMC (isomères F 58 et 121°). Transposition de Beckmann appliquée aux oximes de l'acétyl-CPMC, de l'acétyl-méthyl-CPMC, du benzoyl-CPMC et du benzoyl-méthyl-CPMC. Influence de la structure sur la nature des produits formés.

Les oximes organométalliques dérivées du cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle (CPMC) ([1]) ont été préparées par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les cétones en solution dans l'éthanol-pyridine.

L'acétyl-CPMC [([2]), ([3]), ([4])] et les deux cétones isomères obtenues par action du chlorure d'acétyle sur le méthyl-CPMC ([5]) fournissent, dans les conditions citées, des cétoximes de configuration « anti » (positions respectives de l'hydroxyle et du groupement organométallique par rapport à la double liaison). Le benzoyl-CPMC [([2]), ([3]), ([4])] le benzoyl-méthyl-CPMC (F 58°) et son isomère (F 121°) [([4]), ([5])] donnent, dans chacun des cas, un mélange de deux oximes « syn » et « anti », séparées par cristallisation fractionnée du cyclohexane. La configuration géométrique des oximes a été établie par l'étude de leur comportement dans les conditions de la transposition de Beckmann.

Parmi les agents de transposition utilisés : acide polyphosphorique, chlorure de benzène-sulfonyle en présence de pyridine ou d'hydroxyde de sodium, pentachlorure de phosphore, ce dernier, en milieu benzène-pyridine, se révèle être à froid l'agent le mieux adapté.

Sous l'influence de ce réactif, l'acétyl-CPMC-oxime subit une dégradation. Le groupement organomanganique, lors du processus ionique qui accompagne le réarrangement, se stabilise par élimination du cycle hydrocarboné, coordination de molécules de pyridine et formation du complexe carbonylé (I). Ce complexe a été identifié au produit d'action de la pyridine sur le chlorure de manganèse-pentacarbonyle selon Abel



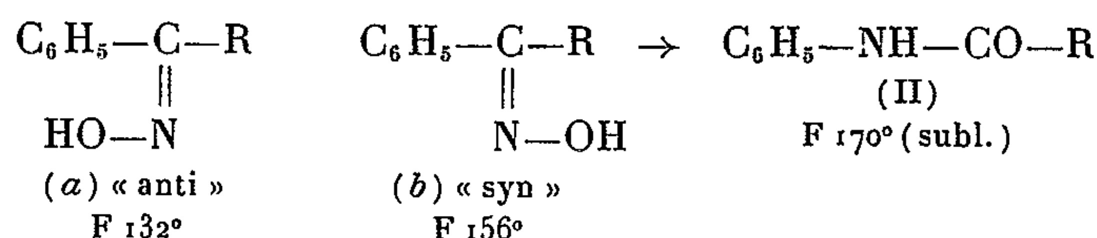
F: 99° (subl.)

(I) T°décomp. 171°

et Wilkinson [4]. Il constitue la seule substance isolable, nous n'avons pas identifié l'acétamino-CPMC dans le mélange; réalisée en l'absence de pyridine, la réaction ne donne que des matières goudronneuses.

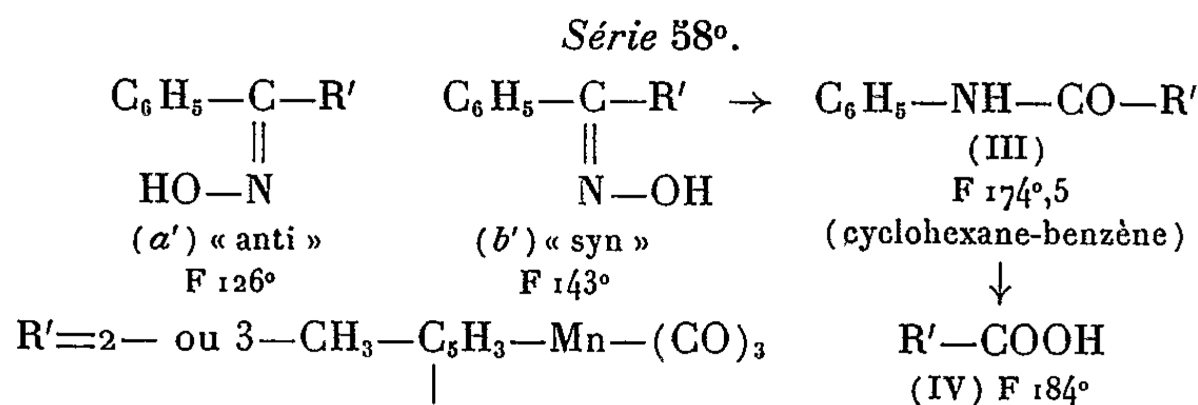
Des résultats identiques ont été obtenus à partir des cétoximes de l'acétyl-méthyl-CPMC [5]. Le groupement intéressé dans la migration est toujours le groupement organométallique. Nous attribuons aux cétoximes, en fonction de ce comportement chimique, la configuration « anti ».

Les cétoximes isomères du benzoyl-CPMC se transposent sous l'action de PCl_5. La cétoxime (*a*) donne exclusivement le complexe pyridinique (I). La cétoxime (*b*), en revanche, se transpose avec migration du reste phényle, elle conduit au N-phényl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyl-carboxamide (II), identifié par synthèse (chloroformyl-CPMC + aniline). Nous n'avons en aucun cas, observé la formation de benzoylamino-CPMC. Nous attribuons à l'isomère (*a*) une structure « anti » et une structure « syn » à la cétoxime (*b*).

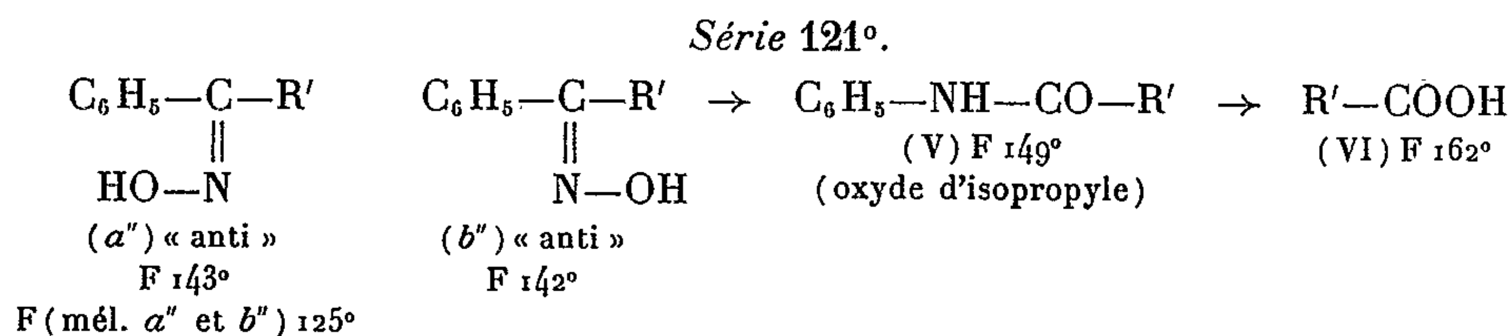


Les cétoximes (*a'*) et (*b'*) du benzoyl-méthyl-CPMC (F 58°) conduisent respectivement au complexe pyridinique (I) et au N-phényl-méthyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyl-carboxamide (III). Cet amide donne par action de l'hydroxyde de potassium l'acide méthyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyl-carboxylique (IV), déjà préparé par Riemschneider à partir de l'acétyl-méthyl-CPMC [6].

Série 58°.



Série 121°.



Les cétoximes (*a''*) et (*b''*) du benzoyl-méthyl-CPMC (F 121°) donnent par transposition, l'une (*a''*) le complexe pyridinique (I), l'autre (*b''*) le second isomère du N-phényl-méthylcyclopentadiényl-manganèse-

tricarbonyl-carboxamide (V). Après action de KOH et acidification, ce dernier composé nous a donné l'acide méthyl-CPMC-carboxylique (VI), identique à celui que nous avons préparé par clivage alcalin de la bis 1.2-(méthyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyl) 1.1-diphényl-éthan 3-one (7).

(*) Séance du 24 juin 1964.

(1) E. W. ABEL et G. J. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1501.

(2) F. AL. COTTON et J. R. LETTO, *Chem. and Ind.*, 18, 1958, p. 1368.

(3) E. O. FISCHER et KL. PLESZKE, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 2719.

(4) J. KOZIKOWSKI, R. E. MAGGIN et M. SIZEN KLOVE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2995.

(5) R. RIEMSCHNEIDER et H. G. KASSAHN; *Z. Naturforsch.*, 14 *b*, 1959, p. 348.

(6) R. RIEMSCHNEIDER, K. PETZOLD et W. HERRMANN, *Z. Naturforsch.*, 16, 1961, p. 279.

(7) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 461.

(8) Le Docteur T. H. Coffield nous a procuré le cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle utilisé pour ce travail.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille.*)

GÉOLOGIE. — *Nouvelles données sur le chevauchement de Rougon-Pont-de-Soleils (Zone subalpine, région de Castellane, Basses-Alpes).* Note (*) de MM. **Claude Kerckhove** et **Pierre Antoine**, transmise par M. Léon Moret.

Le système de plis connu sous le nom d'« arc de Castellane » est limité, au Sud-Ouest de cette localité, par le chevauchement de Rougon que traverse le cours du Verdon à l'aval de la « clue » de Pont-de-Soleils.

Ce chevauchement met en contact deux ensembles structuraux qui s'opposent par leurs caractères stratigraphiques :

— au Sud, la série « autochtone » des Plans de Canjuers, caractérisée par ses faciès provençaux et sa tectonique cassante « en banquise » (A. F. de Lapparent, 1938) (1);

— au Nord, la série chevauchante de la « clue » de Pont-de-Soleils, dont les faciès mixtes annoncent déjà la zone vocontienne, et qui s'enracine à proximité de Castellane dans le pli de Robion (J. Goguel, 1936, p. 140 et 178) (2).

D'après la carte géologique Castellane au 1/80 000e, cette dernière série reposerait directement par son Keuper sur le Crétacé de la série des Plans.

Or, à l'occasion de plusieurs courses effectuées récemment dans ce secteur, *il s'est avéré qu'une partie des affleurements de teinte verdâtre visibles dans quelques ravins vers* 1000 m *d'altitude entre Rougon et Pont-de-Soleils, rapportés jusqu'à présent au Trias, était en réalité du Tertiaire lacustre* formé de marnes vertes sableuses et conglomératiques avec niveaux de calcaires lacustres à limnées et hélix, mimant exactement des séries du Keuper.

Ce Tertiaire, qui paraît reposer systématiquement en discordance sur des termes assez anciens du Crétacé, s'intègre dans un système d'écailles complexe encore non décrites (3) présentes tout au long du chevauchement, ainsi que le montrent les coupes et la carte schématique ci-contre.

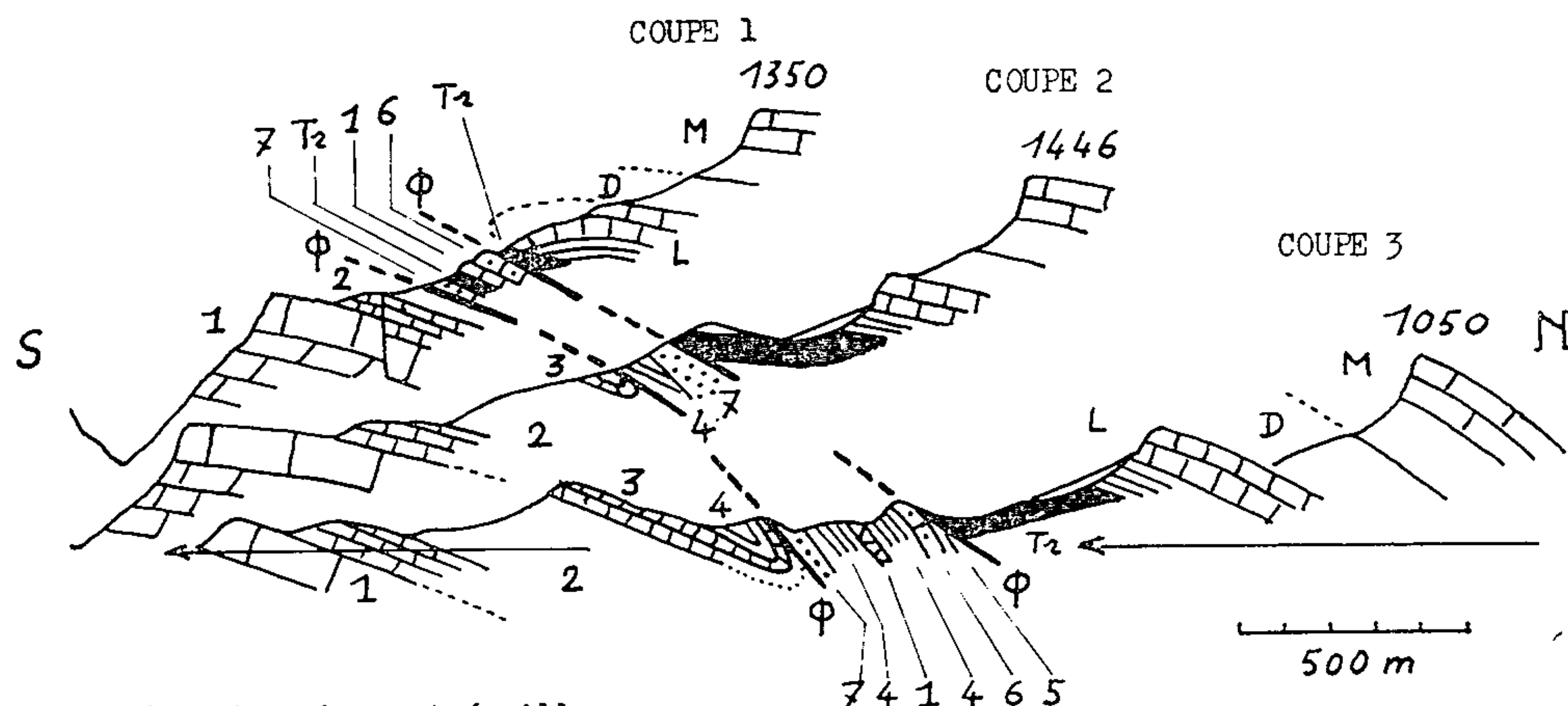
Malgré les difficultés de corrélation d'une coupe à l'autre, coupes observées dans quelques ravins exempts d'éboulis ou de brèches de pente, on peut reconnaître trois éléments structuraux superposés, soit, du Sud au Nord :

1. A la base, une unité formée d'Albien glauconieux rubéfié et raviné par des sables et conglomérats associés aux marnes vertes du Tertiaire (coupe 2). Cette unité chevauche directement la série des Plans, en général rebroussée à son contact.

2. Par-dessus, on rencontre dans la coupe 1 une écaille de « calcaire blanc » du Portlandien provençal, emballée dans des cargneules, qui disparaît en coin vers l'Ouest, car le coupe 2 ne montre plus que du Keuper (argilites bigarrées) sur le Tertiaire (marnes vertes et sables). Cependant, cette écaille pourrait se retrouver dans la coupe 3, le long du Verdon, sous l'aspect d'une lame de calcaire gris clair complètement broyé, entre deux masses d'Albien glauconieux.

3. Pour terminer, une dernière écaille formée de Turonien et de Cénomanien fossilifères, en position renversée, vient sous le chevauchement de Rougon proprement dit (coupes 1 et 3).

COUPES EN SERIE SCHEMATIQUES ENTRE ROUGON ET LA CLUE DE PONT DE SOLEILS (F.A.)



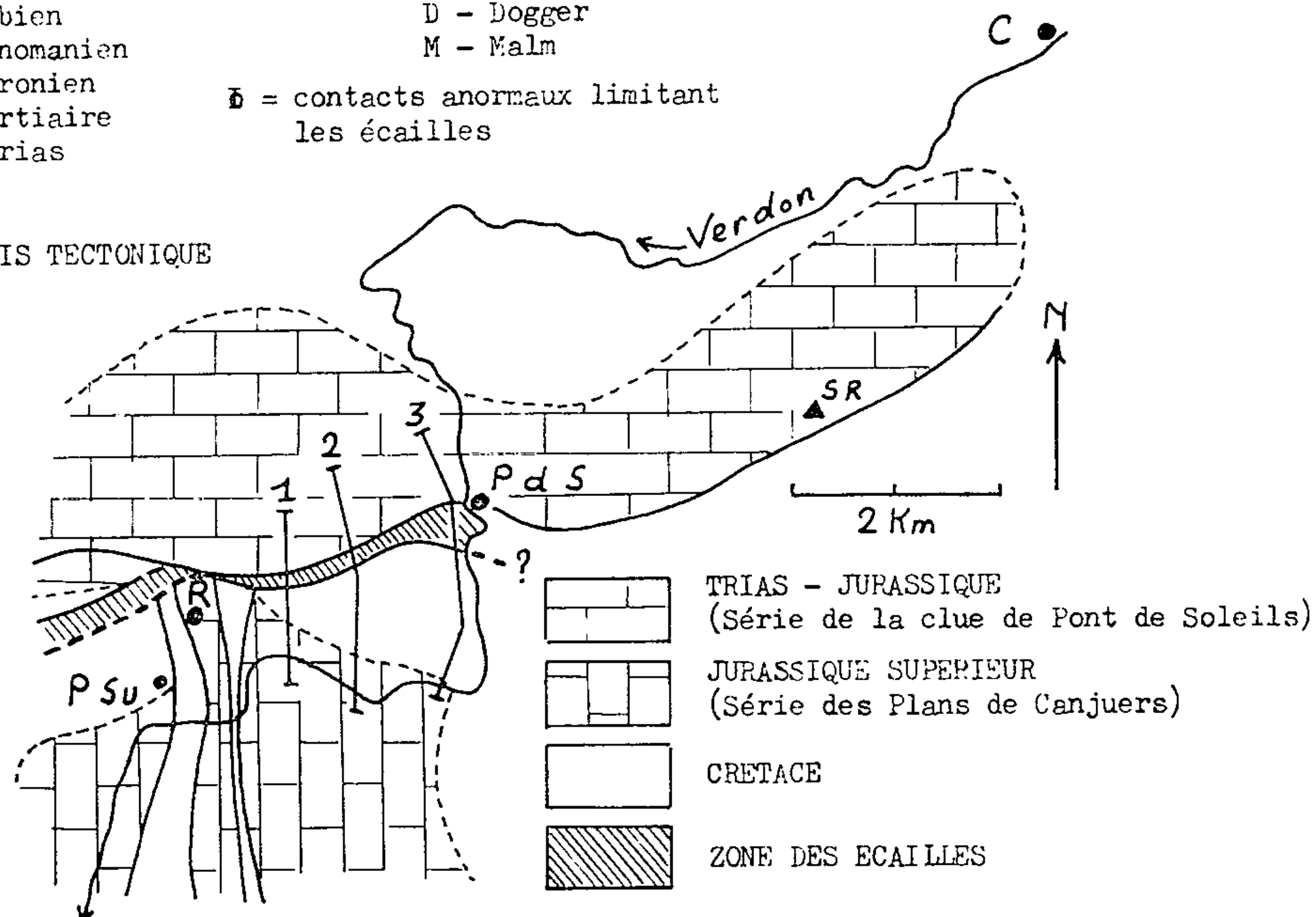
Série des Plans et écailles

1 - Portlandien
2 - Néocomien
3 - Barrèmien
4 - Albien
5 - Cénomanien
6 - Turonien
7 - Tertiaire
Tr - Trias

Série de la clue de Pont de Soleils

Tr - Trias
L - Lias
D - Dogger
M - Malm

ϕ = contacts anormaux limitant les écailles



R = ROUGON . P Su = POINT SUBLIME . P d S = PONT DE SOLEILS . C = CASTELLANE
S R = SIGNAL DE ROBION . 1 - 2 - 3 = emplacement des coupes .

Ajoutons qu'une succession d'unités identique a pu être observée à l'Ouest immédiat de Rougon et qu'un témoin de la série Tertiaire a été retrouvé dans l'un des grabens qui accidente la série des plans à l'Est du Point Sublime, le long de la route de Castellane; ce Tertiaire est là associé à du Turonien vertical.

Conclusions. — Bien que fragmentaires et provisoires, les observations précédentes montrent que la tectonique des environs de Castellane réserve encore des surprises au géologue et se révèle plus complexe qu'elle ne paraît à première vue.

On a tout d'abord la preuve qu'une couverture Tertiaire de grande extension a existé avant le stade actuel d'érosion sur la bordure Nord des Plans de Canjuers (4); il ne fait pas de doute que les affleurements découverts aux environs de Rougon prolongent l'une des branches du synclinal d'Éoulx situé plus à l'Est, et opèrent pratiquement la jonction avec ceux de La Palud à l'Ouest.

Par ailleurs, le jeu d'écailles insérées dans le chevauchement de Rougon indique que plusieurs éléments structuraux intermédiaires entre la série des Plans et celle de la « clue » de Pont-de-Soleils ont disparu par laminage lors de la mise en place du recouvrement dont la flèche doit être de l'ordre de plusieurs kilomètres sur la transversale envisagée ici; on conçoit mieux, ainsi, la juxtaposition de domaines de sédimentation assez éloignés au point d'avoir déterminé une sédimentation provençale dans l'une des séries, mixte dans l'autre. Le chevauchement prend dès lors une valeur de véritable *front subalpin* vis-à-vis de la dalle des Plans de Canjuers.

Enfin, nous avons vu que l'une des écailles présentait la particularité d'un Tertiaire discordant sur de l'Albien, rubéfié sous le contact, alors que partout ailleurs, au Sud comme au Nord de l'accident, le Turonien est en moyenne conservé sous ces formations récentes attribuées, soit au Pontien (Eoulx), soit à l'Aquitanien (La Palud). On aurait donc les traces d'un pli ancien, d'axe Est-Ouest, érodé jusqu'à l'Albien avant le dépôt du Tertiaire, et relevant sans doute d'une phase de plissements pyrénéo-provençale, ou tout au moins, étant donné la difficulté de dater ce Tertiaire, de la première phase de plissement définie par R. Barbier dans la région de Comps-sur-Artuby (R. Barbier, 1957) (5).

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) A. F. de Lapparent, *Études géologiques dans les régions provençales et alpines entre le Var et la Durance* (*Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 40, n° 198, 1938).

(2) J. Goguel, *Description tectonique de la bordure des Alpes de la Bléone au Var* (*Mém. Expl. Carte géol. Fr.*, 1936).

(3) Sauf une écaille de Portlandien décrite par J. Patillet (*Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, 1956, non publié).

(4) Le taux d'érosion quaternaire de cette région, déjà bien illustré par l'entaille du grand Canyon du Verdon, l'est peut-être encore plus par la présence d'une butte témoin de marnes valanginiennes assez isolée sur le Jurassique, un peu en contrebas de la route de Comps à Aiguines, au Sud de Trigance. Cette butte est protégée par un chapeau de Turonien représentant un paquet glissé le long d'une pente actuellement disparue, au pied d'une série de ressauts qui comportait donc toute la série crétacée du Valanginien au Turonien, soit une épaisseur de l'ordre de 500 m au moins. Or actuellement, les affleurements de Turonien les plus proches se trouvent à près de 4 km au Nord-Nord-Est, au-delà de la vallée du Jabron, et à plus basse altitude que la butte en question !

(5) R. Barbier, *La tectonique des environs de Comps-sur-Artuby* (*Var*) (*C. R. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 152-155).

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *Sur les* Callipteridium *du Westphalien supérieur et du Stéphanien.* Note (*) de M. **Robert Herman Wagner**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le genre *Callipteridium* montre une évolution graduelle vers l'introduction de pinnules intercalaires le long des rachis secondaires. On peut distinguer deux sous-genres : *Præcallipteridium*, à pinnules intercalées seulement dans la partie supérieure des pennes ou manquant totalement, et *Eucallipteridium*, à pinnules intercalaires répandues dans presque toute la fronde. La transition entre les deux sous-genres aurait eu lieu au Westphalien D supérieur et Stéphanien A inférieur.

On sait que Weiss [1] a défini son genre *Callipteridium* sur les caractères des pinnules ordinaires. Plus tard, Zeiller [2] y a ajouté la présence constante de pinnules intercalées sur les rachis secondaires, ce qui est devenu la caractéristique plus importante dans les diagnoses données ultérieurement. Cependant, on avait trouvé des espèces à pinnules identiques à celles de *Callipteridium*, mais qui n'étaient pas attribuées à ce genre par suite de l'absence de pinnules intercalaires. L'exemple le plus connu était « *Pecopteris* » *armasi* Zeiller, qui montrait seulement des pinnules intercalées dans la partie plus haute d'une penne d'avant-dernier ordre et qui, en effet, était considéré par Zeiller [3] comme la souche des vrais *Callipteridium.* Cette espèce fut postérieurement attribuée au genre *Pecopteridium* par P. Bertrand [4]. Ce genre, qui est un homonyme de *Pecopteridium* Fontaine et White, 1880, différerait de *Callipteridium* par l'absence de pinnules intercalaires. On peut se demander si cette différence est vraiment fondamentale, surtout parce qu'il est admis que l'organisation générale de la fronde (pennes intercalaires sur le rachis primaire) et les caractères des pinnules ordinaires sont les mêmes dans les deux genres [4].

On a attribué au *Pecopteridium* P. Bertrand plusieurs espèces du Westphalien supérieur, généralement rares, qui seraient les suivantes : *P. armasi* Zeiller, 1899; *P. cuvelettei* P. Bertrand, 1932; *P. jongmansi* P. Bertrand, 1932; *P. devillei* P. Bertrand, 1932; *P. bidoni* P. Bertrand-P. Corsin, 1951; *P. rubescens* Sternberg, 1838; *P. lerati* Buisine, 1961 et *P. vermeleni* Buisine, 1961. L'espèce « *Pecopteridium* » (*Palæoweichselia*) *defrancei* (Brongniart), qui était aussi attribuée à ce genre par P. Bertrand, s'en trouve généralement exclue par les auteurs. P. Bertrand y faisait entrer aussi le *P. costei* Zeiller, 1906, du Stéphanien.

Toutes ces espèces montreraient l'absence de pinnules intercalaires. Cependant, Zeiller avait déjà signalé la présence de ces pinnules dans la partie haute des pennes de *P. armasi*, qui rappelaient beaucoup des terminaisons de pennes de *Callipteridium.* Dans la partie plus basse des pennes de *P. armasi*, on voyait la présence des pinnules axillaires entre les pennes de dernier ordre et le rachis secondaire, ce qui montre très

nettement une tendance vers la position intercalaire sur le rachis secondaire chez les vrais *Callipteridium*. Il paraît très vraisemblable que cette tendance se soit affirmée au cours du développement du groupe dans le temps. En effet, Teixeira [5] a suggéré, comme Zeiller, que les *Pecopteridium* du Westphalien pourraient avoir donné naissance aux *Callipteridium* du Stéphanien par l'acquisition graduelle des pinnules intercalées sur les rachis d'avant-dernier ordre.

Cette notion paraît se confirmer par des observations faites sur des *Callipteridium* du Stéphanien A de Barruelo (province de Palencia, Espagne), dans lesquels il y a des pinnules intercalées dans une position plus basse que celle signalée pour *P. armasi*, tandis que d'autres fragments provenant d'une position encore plus basse ne les montrent plus (*voir* Wagner, 1962, *pl.* 30, *fig.* 12 et 13) [6]. Ces échantillons, attribués au *Callipteridium* (*Pecopteridium*) *jongmansi* P. Bertrand, représentent probablement une étape plus évoluée de l'espèce originellement décrite par Bertrand du Westphalien supérieur de la Sarre. Encore plus haut, dans la série de Barruelo on trouve des échantillons à pinnules ordinaires très pareilles et à nervation également dense, qui montrent les rachis secondaires bien munis de pinnules intercalées. Cette espèce, qui est déjà devenue un vrai *Callipteridium*, est décrite sommairement sous le nom de *Callipteridium striatum* nov. sp. dans un travail actuellement sous presse. En Espagne, elle persiste jusqu'au Stéphanien B moyen, où elle est remplacée presque totalement par l'espèce *Callipteridium zeilleri* Wagner (= *C. pteridium* Zeiller, *non* von Schlotheim), à pinnules plus robustes et, surtout, à nervation plus lâche.

Cette évolution graduelle, très importante au point de vue stratigraphique, paraît indiquer que l'absence ou présence de pinnules intercalées ne forment pas une caractéristique d'ordre générique, parce que l'introduction des pinnules intercalées s'est opérée graduellement *dans un même groupe de plantes fossiles*. Par conséquent, il est préférable de revenir sur la définition ample de *Callipteridium* donnée auparavant par Weiss, en y faisant rentrer les *Pecopteridium* P. Bertrand *pars*. On peut donner du genre la diagnose suivante : « Frondes larges à pennes alternes (1er ordre) dans la partie basse et se divisant de plus en plus de façon dichotomique dans la partie haute (organisation fondée sur l'échantillon figuré par Zeiller, 1888 : Commentry, *pl.* XIX). Rachis de contour carré en section transversale. Présence de pennes intercalées sur le rachis primaire. Pennes de dernier ordre imparipinnées. Pinnules perpendiculaires sur le rachis. Elles montrent une symétrie bilatérale assez rigoureuse. Nervure médiane perpendiculaire et pas décurrente, se dissolvant dans la partie supérieure de la pinnule. Nervures latérales dérivées en partie du rachis des deux côtés de la nervure médiane ou bien dérivant des nervures basales parallèles au rachis. Fructifications inconnues. »

Cette diagnose, qui ne fait pas mention des pinnules intercalées sur les rachis secondaires, s'applique à tout le groupe de *Callipteridium*, qui, apparaissant au Westphalien C, prend son développement principal dans le Stéphanien. Cependant, on pourrait toujours distinguer des sous-genres pour marquer des étapes dans l'évolution du groupe. Je propose ici de distinguer un sous-genre de *Præcallipteridium*, à pinnules intercalées seulement dans les parties supérieures des pennes d'avant-dernier ordre ou bien absentes totalement, et un sous-genre *Eucallipteridium*, avec des pinnules intercalaires développées sur toute la longueur des rachis secondaires. Le sous-genre *Præcallipteridium* correspond au « genre » *Pecopteridium* P. Bertrand, qu'on ne peut conserver, car il était préoccupé.

Au sous-genre *Præcallipteridium* nov. on pourrait attribuer : *Callipteridium lerati* (Buisine) et *C. vermeleni* (Buisine), les deux du Westphalien C; *Callipteridium armasi* (Zeiller), *C. devillei* (P. Bertrand), *C. bidoni* (Bertrand-Corsin) et *C. rubescens* (Sternberg), du Westphalien D; *Callipteridium jongmansi* (P. Bertrand) (= *C. cuvelettei* P. Bertrand?), du Westphalien D et du Stéphanien A inférieur et moyen; et *C. costei* (Zeiller), du Stéphanien. Dans le sous-genre *Eucallipteridium* nov. on pourrait faire entrer *Callipteridium striatum* nov. sp. (à décrire prochainement), *C. zeilleri* Wagner, *C. pteridium* (von Schlotheim), *C. gigas* (von Gutbier), *C. trigonum* Franke, *C. densinervium* Wagner (= *C. regina* Zeiller, *non* Rœmer), *C. rochei* Zeiller, *C. koraiense* (Tokunaga), etc., du Stéphanien et du Permien inférieur.

Les espèces attribuées au *Præcallipteridium* sont presque toutes cantonnées dans le Westphalien supérieur et y sont rares. La transition au *Eucallipteridium* s'effectue pendant le Stéphanien A (inférieur à moyen). Le genre a son plus ample développement au Stéphanien A supérieur et, surtout, dans le Stéphanien B-C et l'Autunien.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) *Z. deutsch. geol. Ges.*, 22, 1870.

(2) *Flore fossile de Commentry*, I, 1888.

(3) *Flore fossile d'Héraclée, Mém. Soc. géol. Fr.*, 21 (1re partie), 1899.

(4) *Études gîtes minéraux de la France, Sarre-Lorraine.* 1 : *Flore fossile;* 2 : *Aléthoptéridées*, 1932.

(5) *Plantas fósseis do Permo-Carbnóico português*, II, *Com. Serv. Geol. Portugal*, 32, 1951.

(6) *C. R. 4e Congrès Carbonifère*, Heerlen, III, 1958, 1962.

(Department of Geology, University of Sheffield.)

IONOSPHÈRE. — *Changements rapides dans le régime saisonnier de la variation diurne de la durée d'un trajet d'ondes myriamétriques passant au-delà du cercle polaire.* Note (*) de MM. **Bernard Decaux**, **André Francès** et **André Gabry**, présentée par M. André Gougenheim.

La variation diurne de la phase d'ondes myriamétriques traversant les régions polaires présente des aspects particuliers aux solstices, en raison du « jour polaire » ou de la « nuit polaire ». Pour le trajet Jim Creek-Paris, sensiblement symétrique par rapport au méridien médian, une évolution rapide a été observée avant et après les solstices.

La phase des ondes de l'émetteur de fréquence étalon de Jim Creek NPG/NLK (18 kHz) situé dans la région de Seattle (États-Unis) est enregistrée par nous en permanence depuis la fin du mois de mai 1962. Le trajet de ces ondes passe au-delà du cercle polaire (au sol) sur une longueur d'environ 2 000 km, c'est-à-dire pratiquement le quart du parcours total (*fig.* 1). Il en résulte que l'évolution saisonnière de la propagation est beaucoup plus complexe que pour les trajets habituels [(1), (2)]. Une partie du trajet se trouve, aux environs des solstices, perpétuellement éclairée ou perpétuellement obscure. La courbe de variation de la phase en fonction de l'heure de la journée n'est plus dans ce cas assimilable à un trapèze comme dans les cas normaux. Par exemple, au solstice d'été, puisqu'il n'existe à aucun moment de la journée un parcours entièrement dans la nuit, la phase ne peut atteindre la valeur normale de nuit, et la variation totale reste de l'ordre de 25 μs au lieu

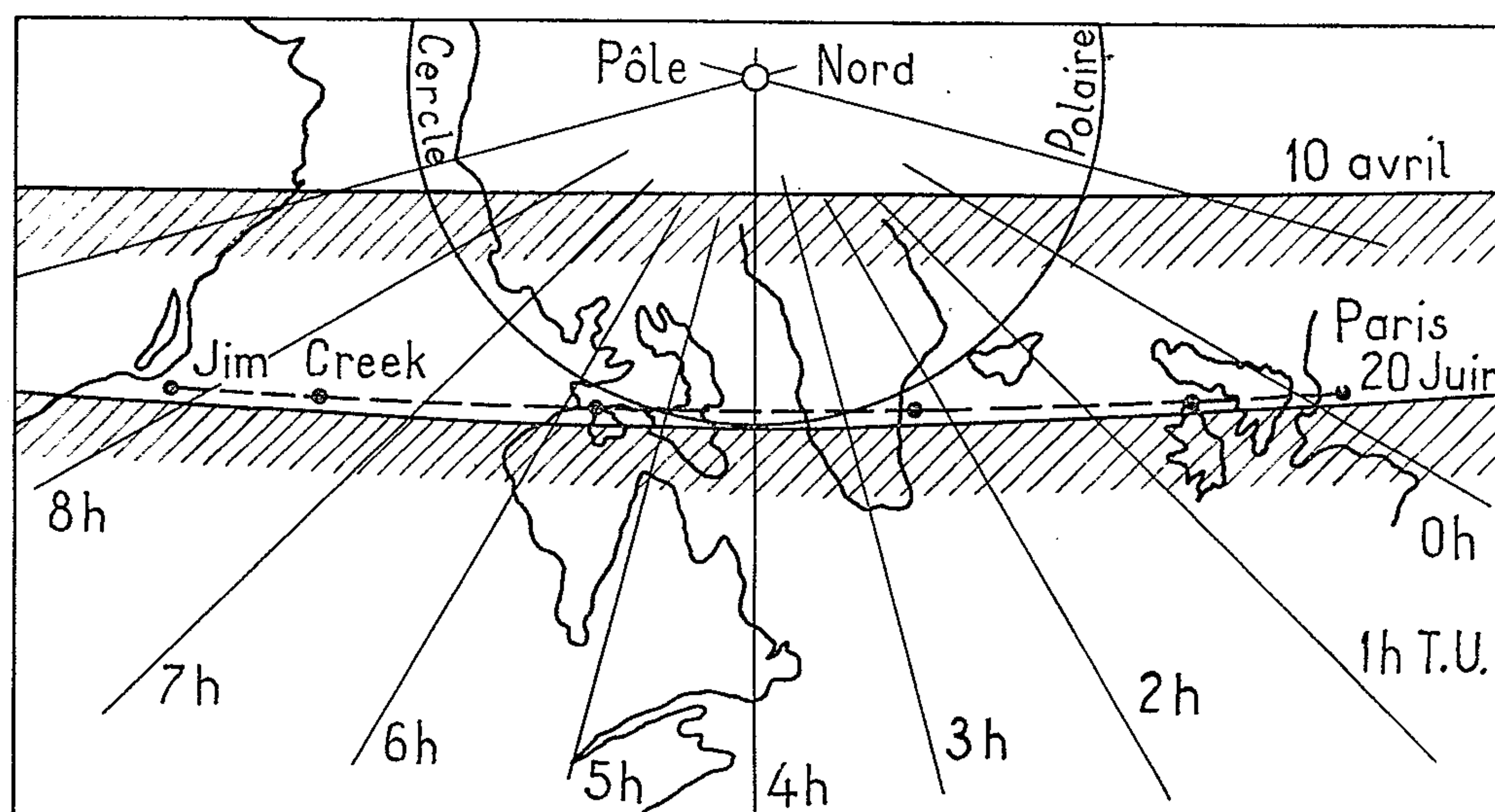


Fig. 1. — Positions relatives du trajet des ondes entre Jim Creek et Paris (en tirets) et du terminateur au sol (hachures du côté de la nuit), les 10 avril et 20 juin à 4 h T. U. Les gros points sur le trajet des ondes figurent les quatre points de réflexion dans l'ionosphère. Projection stéréographique polaire.

de 55 μs. La courbe présente alors deux bosses correspondant aux deux périodes pendant lesquelles une partie du trajet se trouve dans la nuit, à l'Ouest d'abord, puis à l'Est du parcours solaire (*fig.* 2 *d*).

Au voisinage des équinoxes, en revanche, les phénomènes reprennent l'allure habituelle, puisque la zone polaire se trouve dans les conditions générales au point de vue de l'alternance du jour et de la nuit (*fig.* 2 *a*).

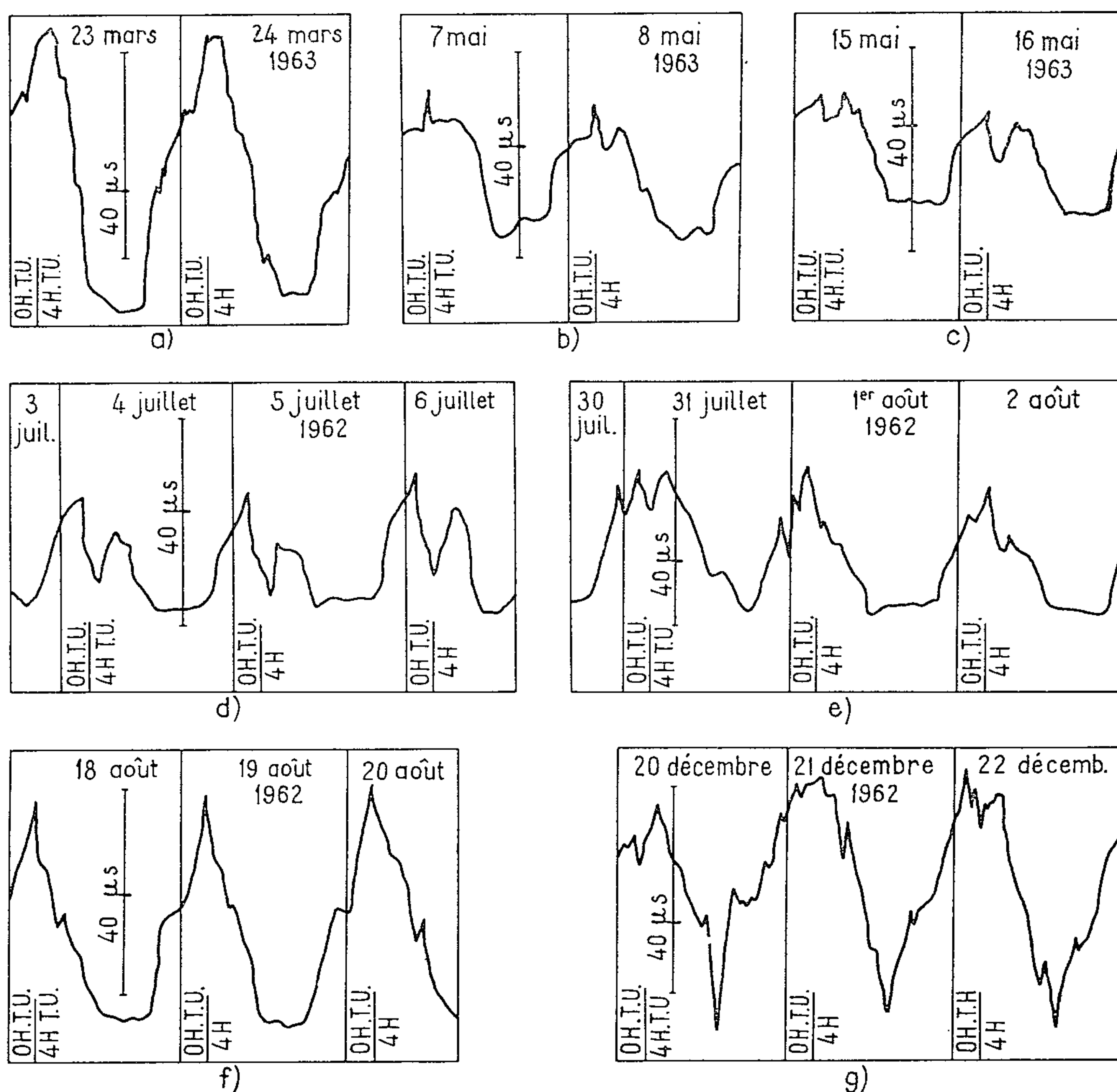


Fig. 2. — Courbes de phase en fonction de l'heure.

Le trajet Jim Creek-Bagneux possède une particularité intéressante : les latitudes de ses deux extrémités étant très voisines (48° 12′ pour Jim Creek, 48°46′ pour Bagneux) la partie d'arc de grand cercle dépassant le cercle polaire se trouve pratiquement au milieu du trajet total; le méridien 60°W forme plan de symétrie. De plus, la propagation s'opère par quatre bonds entre l'ionosphère et le sol; les deux points de réflexion sur la région D de l'ionosphère situés de part et d'autre du milieu du trajet se trouvent alors au voisinage même du cercle polaire (*fig.* 1).

Dans ces conditions, aux environs de 4 h T. U., la courbe de phase confirme un trajet entièrement dans la nuit à toute époque de l'année,

sauf à partir de la fin d'avril jusqu'au milieu d'août. Entre ces deux limites, le trajet des ondes passe progressivement, *sur toute sa longueur*, de la nuit au jour puis revient à sa situation initiale. On observe ainsi l'évolution des courbes de phase caractéristiques, successivement représentées dans la figure 2 (toutes à la même échelle, hauteur totale : 60 μs), et commentées ci-dessous.

A l'équinoxe de printemps (*fig.* 2 *a*), le trajet des ondes passe entièrement de la nuit au jour, et inversement, toutes les 24 h. Au début de mai (*fig.* 2 *b*), le trajet tend à ne plus être dans la nuit à 4 h T. U.; seul un effet de nuit fugitif subsiste. Dès le milieu du mois de mai (*fig.* 2 *c*), un effet de jour apparaît nettement vers 4 h. A partir des premiers jours de juin (*fig.* 2 *d*), l'effet de jour vers 4 h est pratiquement complet, et cela jusque vers le 10 juillet. Au voisinage du 1er août, les effets de jour et de nuit sont sensiblement égaux (*fig.* 2 *e*); on observe alors, en quelques jours, l'inversion rapide du creux de 4 h T. U. en une pointe. A partir du 15 août environ, le trajet recommence à se trouver un instant entièrement dans la nuit (*fig.* 2 *f*). Au solstice d'hiver, un aspect analogue à celui du solstice d'été se présente mais, cette fois, le trajet des ondes est toujours dans la nuit, en tout ou partie, sauf pendant un court instant vers 16 h T. U. On observe ainsi la courbe de la figure 2 *g*, inverse de la courbe de la figure 2 *f*, la pointe brève se trouvant à 16 h au lieu de 4 h, et en sens opposé. Cet aspect persiste jusqu'en février, puis on retrouve la courbe de l'équinoxe (*fig.* 2 *a*).

Il faut tenir compte du fait que le terminateur dans la région D de l'ionosphère se trouve déplacé, par rapport au terminateur au sol, de quelque 500 km vers le côté de la nuit; en fait, pour les phénomènes envisagés, il se situe à l'intersection de la sphère moyenne de la région D avec le cylindre d'ombre de la sphère opaque aux radiations ionisantes (ozone). C'est ainsi qu'au solstice d'hiver le trajet des ondes peut être entièrement éclairé bien qu'il se place au-delà du terminateur au sol. Cela explique aussi que l'aspect des courbes de phase ne se déduise pas seulement de considérations géographiques simples, et présente une certaine dyssymétrie de dates par rapport aux solstices.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) B. Decaux et A. Gabry, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2187.

(2) B. Decaux, A. Francès et A. Gabry, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 742.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Département Fréquences, Bagneux.*)

ALGOLOGIE. — *Sur le mode de croissance des plantules de* Taonia atomaria *(Woodw) J. Ag. (Dictyotales)*. Note (*) de Mme **Jeanne Gaillard**, présentée par M. Roger Heim.

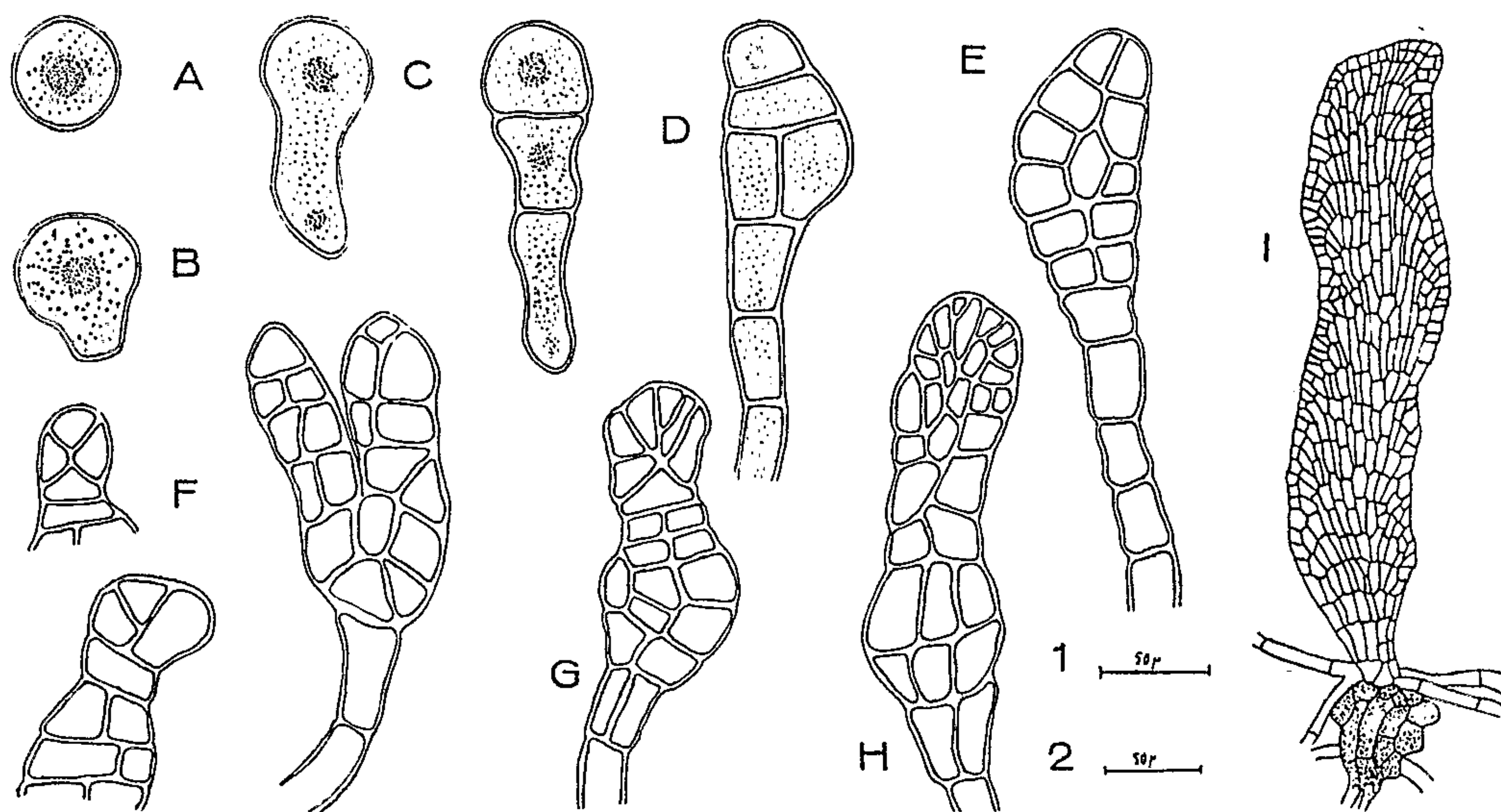
La plantule de *Taonia atomaria* naît d'un bourgeon issu de la spore; elle croît d'abord par une initiale unique qui subit très vite une première division transversale; chaque cellule ainsi formée se cloisonne ensuite obliquement et les divisions se succèdent pour aboutir à une zone marginale de croissance caractéristique du genre *Taonia*.

Les Dictyotales peuvent, selon leur mode de croissance, être séparées en deux grands groupes. Dans le premier, qui comprend les genres *Dictyota* et *Dilophus*, la croissance s'effectue par une initiale unique tandis que le second groupe (*Taonia*, *Padina*, *Zonaria*, *Dictyopteris*) présente une croissance marginale, toutes les cellules du bord, ou seulement une partie, fonctionnant alors comme initiales. En ce qui concerne ce second groupe, il est à remarquer toutefois que les plantules croissent d'abord par une cellule initiale unique; c'est le passage de ce type de croissance à la croissance par plusieurs initiales, chez *Taonia atomaria*, qui fait le sujet de cette Note.

A notre connaissance, aucune donnée n'a jusqu'alors été publiée à ce sujet. Si Robinson (1932) [1] a étudié, chez *Taonia atomaria*, les divisions des spores, la périodicité de l'émission ainsi que les anomalies du cycle, il n'a pas donné de détails sur la croissance des plantules.

Le matériel qui a servi à cette étude provient du bassin d'Arcachon où cette algue est localement très abondante dans les points où l'existence d'un substratum dur, qu'il soit naturel ou non, permet son établissement. Les cultures ont été faites à partir de tétraspores qui sont sphériques et mesurent 50 μ de diamètre (*fig.* A); quelques heures après l'émission, elles présentent une légère protubérance qui s'accentue pour donner naissance à un rhizoïde (*fig.* B et C). Au pôle opposé à celui-ci, le contenu cellulaire, très dense, devient le siège de nombreuses divisions. Après 4 jours, la plantule, dans laquelle on reconnaît encore la spore divisée en quatre ou cinq cellules formant nodule, possède un long rhizoïde tandis qu'au pôle opposé à celui-ci, une cellule de la spore fait saillie et commence à fonctionner comme initiale du futur thalle (*fig.* D), le contenu de cette cellule est nettement plus densément coloré que le reste de la plantule. Jusqu'à ce stade, la germination de la spore de *Taonia atomaria* ne diffère pas typiquement de celle des autres Dictyotales. Les divisions des cellules de la spore se poursuivent tandis que le rhizoïde s'allonge considérablement. C'est entre le 6e et le 8e jour que la cellule initiale unique se divise en deux transversalement, première ébauche de la zone marginale de croissance (*fig.* E). Ce stade semble très fugace, ainsi que le suivant

au cours duquel une des cellules apicales va subir un cloisonnement particulier qui isolera une cellule grossièrement triangulaire (*fig.* F). Dès ce stade à trois cellules, on voit apparaître la cellule triangulaire typique de ce groupe de Dictyotales, cellule qui est l'élément essentiel de l'élargissement du bord du thalle. C'est à ce stade que le sommet du bourgeon commence nettement à prendre l'aspect d'une spatule (*fig.* G et H) et à s'individualiser d'un nodule basal dans lequel les divisions se poursuivent, mais sans qu'il y ait accroissement de taille. En effet, le jeune *Taonia* naît de la croissance du bourgeon apical; après 12 jours, la plantule, nodule compris, mesure 250 μ environ et a acquis la forme d'un *Taonia* (*fig.* I).



Développement des spores de *Taonia atomaria*
(échelle 1 : *fig.* A, B, C et D; échelle 2 : *fig.* E, F, G et H).

Si le passage de la croissance par initiale unique à la croissance marginale s'opère très tôt, au bout de 10 jours environ chez *Taonia atomaria*, il n'en n'est pas de même pour toutes les autres Dictyotales ayant ce dernier mode de croissance; ainsi, chez *Padina pavonia*, malgré de nombreuses analogies dans le mode de développement des spores avec *Taonia atomaria*, ce passage d'un type de croissance à l'autre ne s'effectue que tardivement; le bourgeon apical s'allonge grâce à une cellule initiale unique, durant plusieurs mois de culture sans qu'apparaisse cette multiplication des cellules apicales. Le passage s'effectuera cependant de la même façon que pour *Taonia atomaria*.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

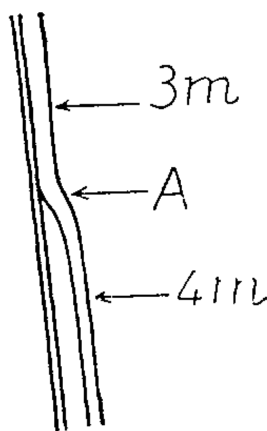
(¹) W. Robinson, *Ag. Ann. Bot.*, 46, 1932, p. 113-120.

(*Laboratoire de Biologie végétale marine,*
7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur l'infrastructure de l'enveloppe des chloroplastes de* Vaucheria (*Xanthophycées*). Note (*) de M[lle] **Sylvie Descomps**, présentée par M. Roger Heim.

En poursuivant notre étude sur l'infrastructure des siphons de *Vaucheria sphærospora* et *V. geminata*, nous avons constaté que l'enveloppe limitant les chloroplastes de ces Algues présentait une disposition beaucoup plus compliquée que ne l'avaient laissé paraître les précédentes observations [(1), (2), (3)]. Nos micrographies montrent qu'en fait, à la structure bimembranaire classiquement admise, se substitue une organisation plus complexe qui sera décrite et discutée dans cette Note.

Nous rappellerons que les chloroplastes de *Vaucheria* (*fig.* 1 et 9) comprennent au sein de la matrix des couches lamellées régulièrement structurées (C, *fig.* 1 et 9) (4) de 50 à 70 mμ de large; ils sont limités par une enveloppe feuilletée qui, dans la majeure partie de sa longueur, atteint 25 à 50 mμ d'épaisseur.



Un examen attentif montre que l'enveloppe plastidiale de *Vaucheria* comprend souvent trois membranes d'épaisseur comparable (environ 50 Å) (3m, *fig.* 1, 5, 9 et schéma *a*); deux internes étroitement accolées, une externe à environ 10 mμ du couple précédent. Très fréquemment quatre feuillets se distinguent à la limite du chloroplaste (4m, *fig.* 2, 3, 5 et schéma *a*), la lamelle supplémentaire est un peu plus proche du feuillet externe que des deux lamelles accolées; il semble qu'elle provienne (A, *fig.* 5 et schéma *a*) d'un dédoublement de la membrane intermédiaire.

Des vésicules (V, *fig.* 2 et 4) de forme plus ou moins régulière et des profils allongés ou circulaires correspondant à des coupes de tubules (T, *fig.* 2, 3 et 4) apparaissent dans certaines régions où l'épaisseur de l'enveloppe augmente de façon appréciable; ces formations sont visibles, soit entre les deux feuillets les plus externes (V, *fig.* 2 et 4), soit entre les deux couples de membranes (T, *fig.* 2, 3 et 4); les deux feuillets internes restant toujours proches l'un de l'autre, sinon accolés.

D'autre part, certaines de nos images indiquent que le feuillet le plus externe du chloroplaste de *Vaucheria* est en relation avec le système membranaire du cytoplasme; la membrane, la plus extérieure se prolonge parfois en un saccule (S) comparable à ceux du réticulum endoplasmique : sur la figure 6 (S), ce diverticule reste isolé, dans la figure 7, il se montre parallèle aux vésicules d'un dictyosome (D). Nous avons pu observer aussi une liaison entre la membrane plastidiale la plus externe et le feuillet extérieur de l'enveloppe nucléaire (*fig.* 8 et 9).

La présence de plus de deux membranes à la périphérie des chloroplastes et la liaison entre les enveloppes plastidiale et nucléaire n'avaient pas encore été signalées chez les Xanthophytes. Cependant sur une micrographie de *Tribonema æquale* (Xanthophycées) publiée par M. Lefort (1962) [5] on aperçoit des tubules entre les deux feuillets limitant le chloroplaste : l'existence de caractères communs aux enveloppes plastidiales de *Vaucheria* et d'autres Xanthophytes s'avère possible.

Après analyse de résultats personnels et d'images publiées par d'autres auteurs, Gibbs [6] a récemment conclu à l'existence, chez des Chrysophycées, Cryptophycées, Phéophytes et Euglénophytes, d'une enveloppe bimembranaire, extérieure à l'enveloppe plastidiale habituelle des autres groupes de végétaux, des relations entre cette enveloppe supplémentaire et l'enveloppe nucléaire ont été observées et son assimilation au réticulum endoplasmique est discutée.

Par ailleurs, Berkaloff [7] a signalé la présence fréquente d'une citerne de réticulum endoplasmique entourant partiellement les plastes de *Himanthalia elongata* (Phéophycées).

EXPLICATION DES PLANCHES.

C, couche plastidiale formée de trois disques; D, dictyosome; M, mitochondrie; N, noyau; Ph, corps physoïde; Py, pyrénoïde; S, saccule formé par la membrane limitante externe d'un chloroplaste; T, tubule; To, tonoplaste; V, vésicule; Va, vacuole; 3m (4m), région où le chloroplaste est limité par trois (quatre) membranes;

Fixation : $KMnO_4$ 2 %, 1 h à 0-4°, suivie d'inclusion dans l'araldite.

PLANCHE I.

Fig. 1 (G × 44 700). — Chloroplastes de *Vaucheria sphærospora* : au sein de la matrix les couches lamellées suivent l'enveloppe à la périphérie du chloroplaste, leur disposition est désordonnée dans le pyrénoïde; l'enveloppe plastidiale revêt divers aspects. La région *a* est agrandie (*fig.* 5, *pl.* III).

PLANCHE II.

Infrastructure de l'enveloppe des chloroplastes, chez *Vaucheria sphærospora*.

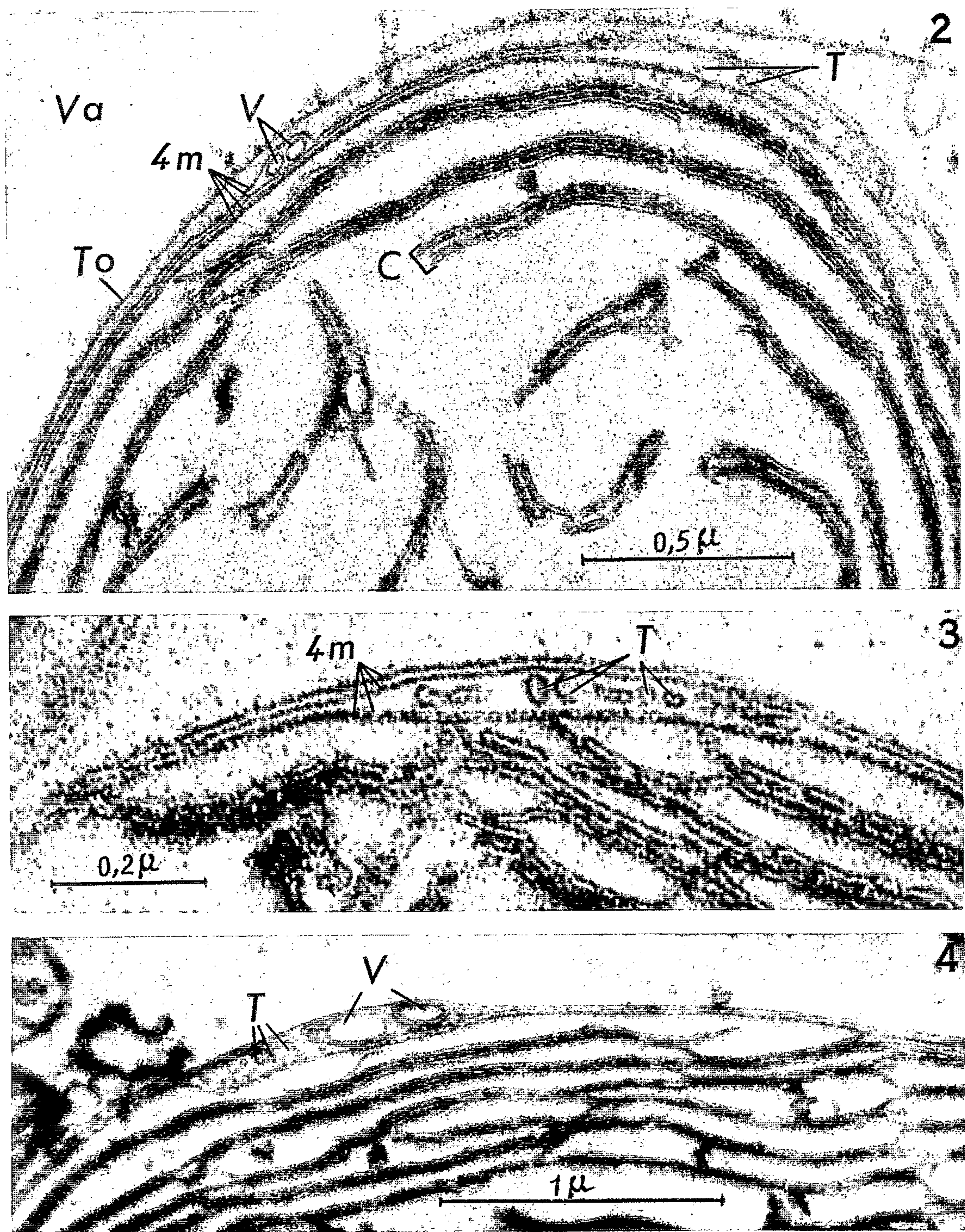
Fig. 2 (G × 64 800). — Des vésicules, V, apparaissent entre les deux feuillets externes et des tubules, T, entre les deux couples de feuillets.

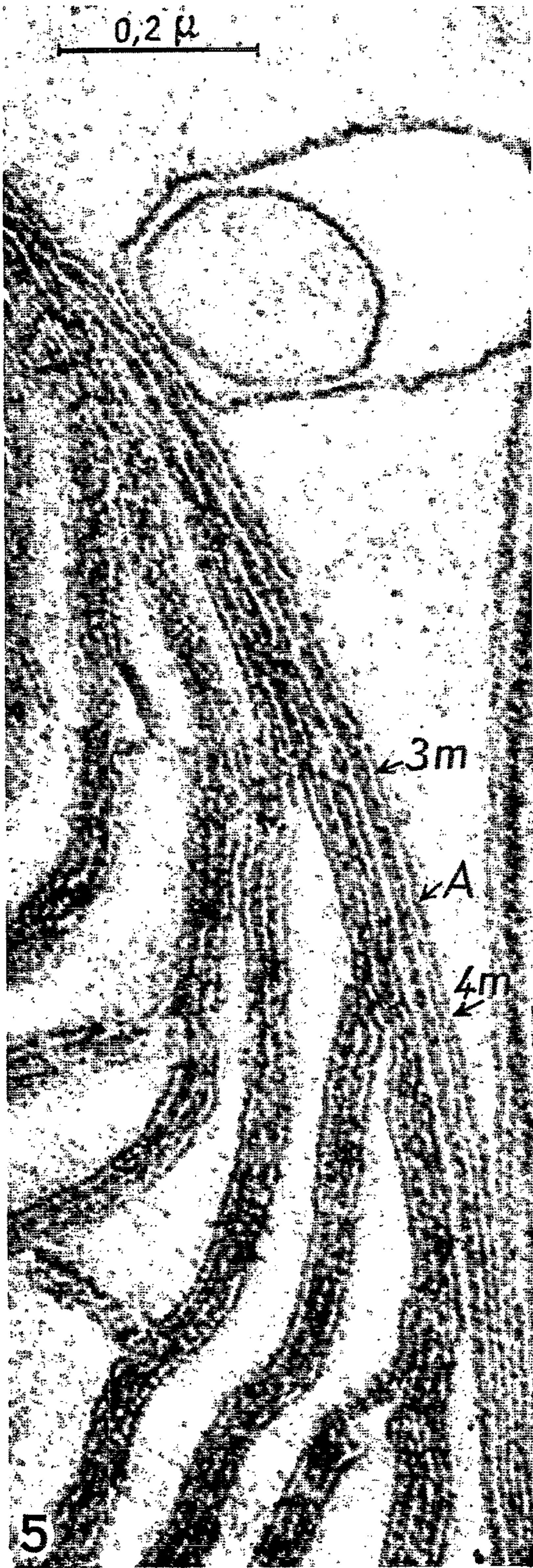
Fig. 3 (G × 119 200). — Les tubules, T, situés entre les deux couples de feuillets sont bien visibles.

Fig. 4 (G × 43 400). — La dilatation des espaces compris entre les deux feuillets externes et entre les deux couples de feuillets a lieu dans une même région.

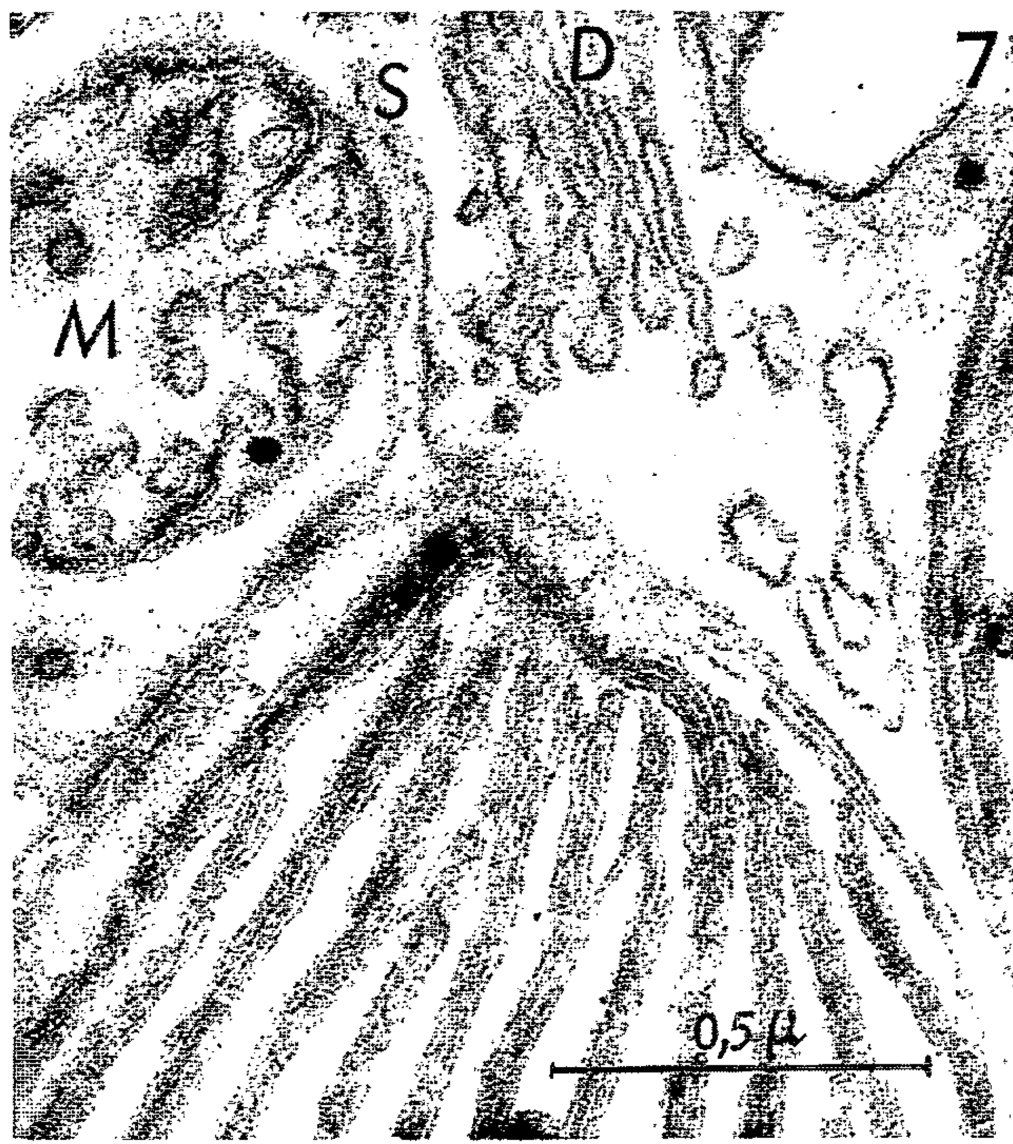
PLANCHE I.




2
T
Va
V
4m
To
C
0,5 µ
3
4m
T
0,2 µ
4
V
T
1 µ


0,2 μ
3m
A
4m
5


1μ
M
Ph
S
6


S
D
7
M
0,5 μ


T
3m
4m
N
Py
0,5 μ
8

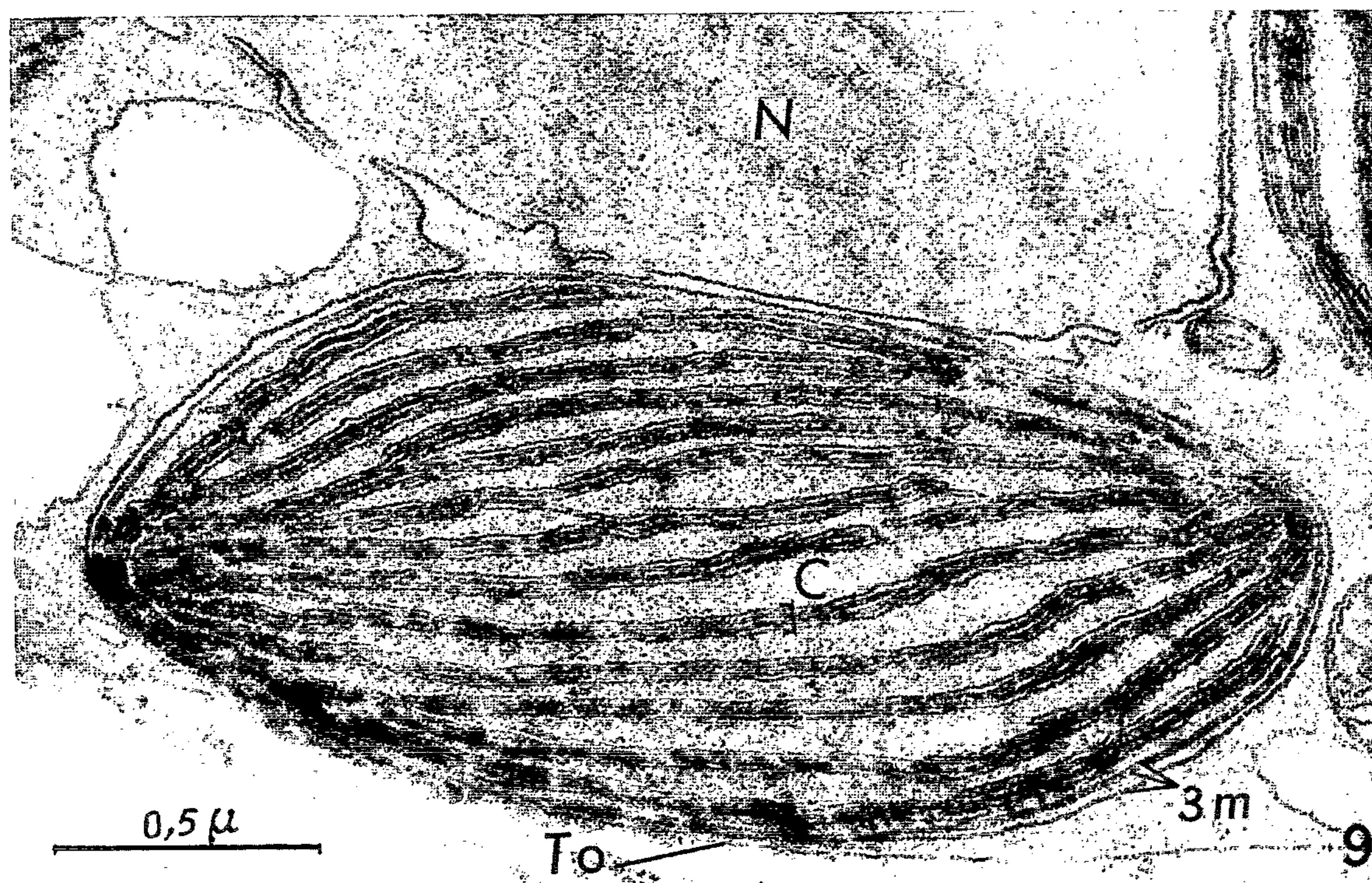

N
C
3m
0,5 μ
To
9

PLANCHE III.

Fig. 5 (G × 119 200). — Au point A, le nombre des membranes constituant l'enveloppe d'un chloroplaste de *Vaucheria sphærospora* passe de trois à quatre.

Fig. 6 (G × 36 000) et 7 (G × 59 600). — La membrane la plus externe de l'enveloppe d'un chloroplaste de *Vaucheria geminata* se prolonge en saccule (S).

PLANCHE IV.

Fig. 8 (G × 52 200). — Un chloroplaste de *Vaucheria sphærospora* est contigu à un noyau.

Fig. 9 (G × 57 600). — La membrane la plus externe d'un chloroplaste de *Vaucheria geminata* est continue avec la membrane extérieure d'une enveloppe nucléaire. Chez cette espèce les couches plastidiales s'étendent régulièrement dans tout le chloroplaste qui ne comprend pas de pyrénoïde.

Nos micrographies laissent penser que chez *Vaucheria* les deux couples de membranes sont liés et constituent une enveloppe plastidiale complexe chez laquelle, cependant, s'opposent la régularité de structure de l'enveloppe interne bilamellée, vraie limite de la matrix du chloroplaste, et les « irrégularités » qui se manifestent au niveau de la deuxième enveloppe par la présence de tubules et de vésicules. La signification et le rôle de ces divers éléments restent à définir, mais dès à présent la similitude de structure plastidiale se trouve confirmée chez les Vauchéries et chez de nombreux Chromophytes.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) A. D. GREENWOOD, I. MANTON et B. CLARKE, *J. Exp. Bot.*, 8, 1957, p. 71-86.
(2) A. D. GREENWOOD, *J. Exp. Bot.*, 10, 1959, p. 55-68.
(3) E. HEITZ, *Z. Zellforsch. u. mikr. Anat.*, 53, 1961, p. 444-448.
(4) S. DESCOMPS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1333.
(5) M. LEFORT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3022.
(6) S. GIBBS, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 14, 1962, p. 433-444.
(7) C. BERKALOFF, *Journal de Microscopie*, 2, 1963, p. 213-228.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les plastes et l'amidon floridéen chez quelques Rhodophycées.* Note (*) de Mme **Michèle Peyrière**, présentée par M. Roger Heim.

Seules quelques rares espèces de Rhodophycées ont fait jusqu'ici l'objet de recherches inframicroscopiques [(1), (2)]. Nous nous sommes particulièrement attachée à l'étude de l'évolution des plastes et du rhodamylon chez le *Polysiphonia elongata* et chez le *Ceramium echionotum*.

Dans les cellules adultes du thalle végétatif des Rhodophycées étudiées, les plastes, nombreux, sont répartis entre la membrane cellulaire et la vacuole centrale très volumineuse à ce stade (*fig.* 1).

Chez le *Polysiphonia elongata*, après fixation permanganatée, chaque rhodoplaste apparaît constitué d'une dizaine de feuillets lamellés au sein d'une matrix finement granuleuse. Il est limité par une enveloppe dont le contraste est généralement plus faible que celui du système lamellaire. On distingue, dans ces plastes, deux types d'inclusions, les unes denses de 0,06 μ (*Gl. L.*, *fig.* 2) assimilables à des globules lipidiques, les autres de 0,2 μ environ (*Z.*, *fig.* 2 et 4) qui apparaissent en clair tant après fixation osmique que permanganatée et dont la nature n'a pas encore pu être déterminée. L'enveloppe est doublée par une couche concentrique distante de 500 Å. Les couches lamellaires plus internes, indépendantes entre elles se forment à partir de cette dernière; on peut observer des points de jonction aux pôles du plaste (*fig.* 5).

Une telle organisation, l'existence d'une matrix importante par rapport au système lamellaire, l'absence de grosses inclusions pourraient, dans une certaine mesure, expliquer la « fluidité » des rhodoplastes dont la déformation de l'enveloppe entraîne celle des feuillets internes (*fig.* 1).

Explication des figures.

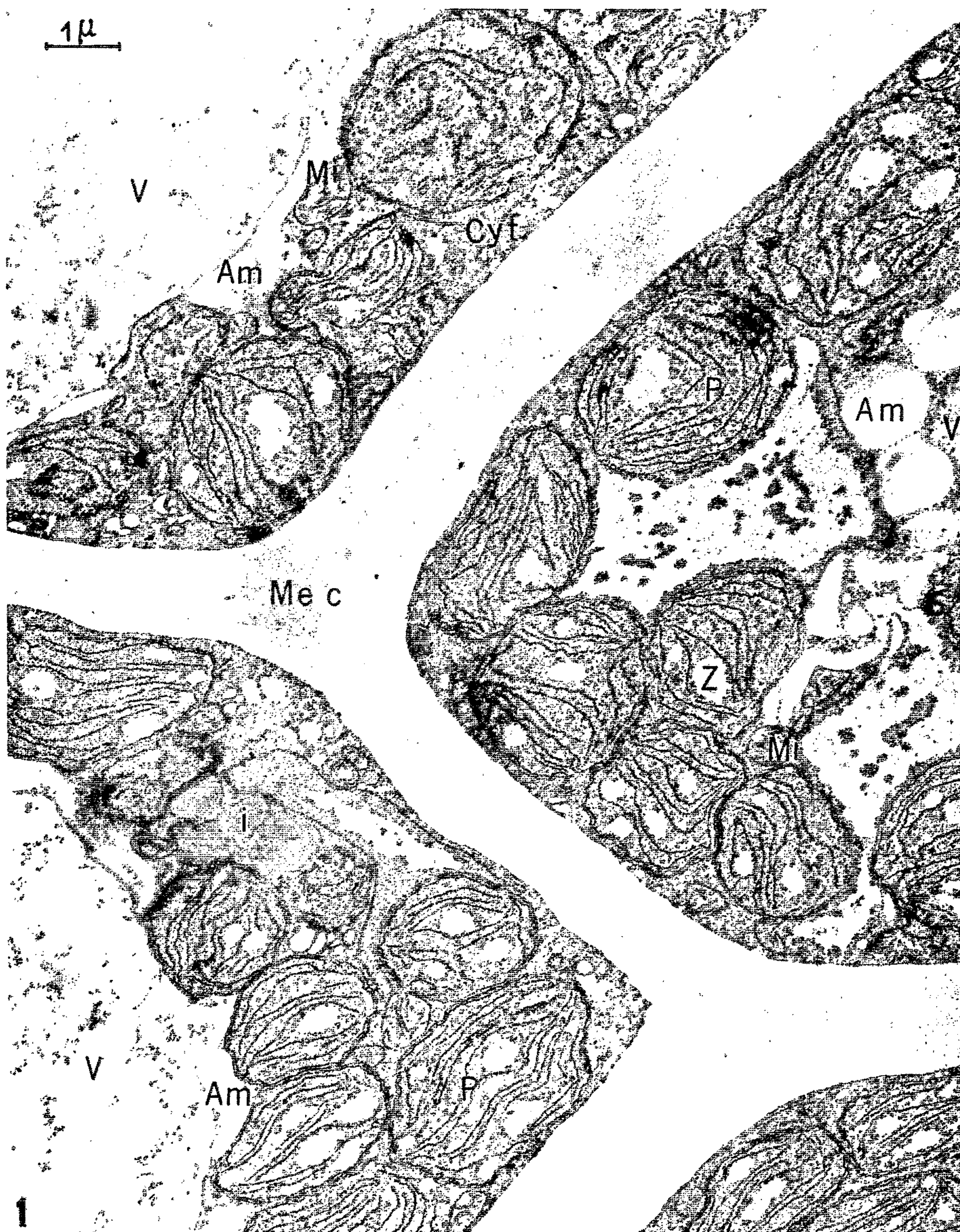
Fig. 1 (G × 12 800). — *Polysiphonia elongata.* Fixation $KMnO_4$ 2 %. Dans le thalle végétatif les rhodoplastes *P.* sont répartis entre la vacuole *V.* et la paroi cellulaire *Me. C.*; mitochondries *Mi.*; amidon *Am.*; *I.*, formations denses sans doute protéiques limitées par une membrane simple.

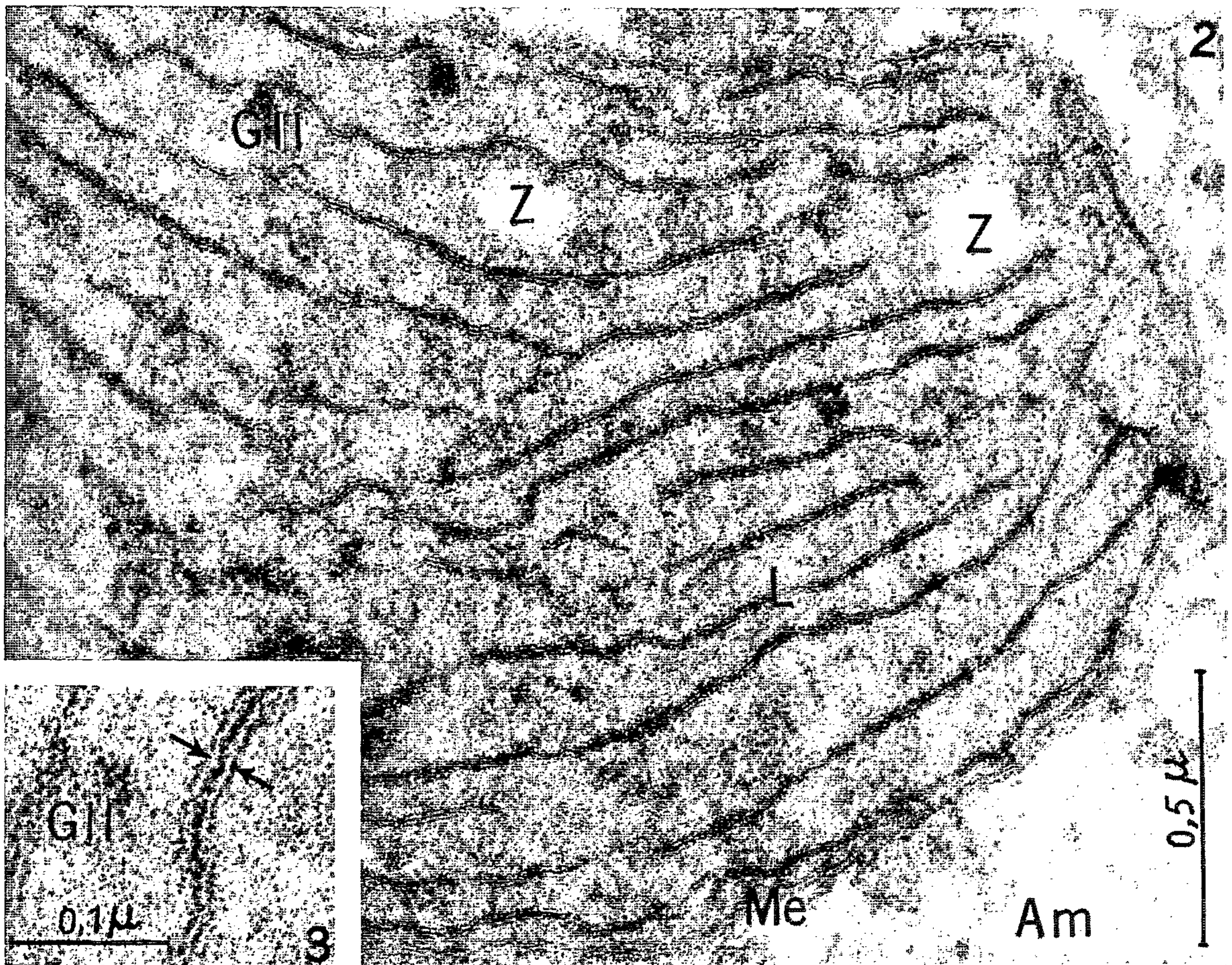
Fig. 2 (G × 69 600). — *Polysiphonia elongata.* Fixation $KMnO_4$ 2 %. *Me.*, membrane plastidiale; *Z.*, inclusions claires de nature indéterminée; *Gl. L.*, globules lipidiques.

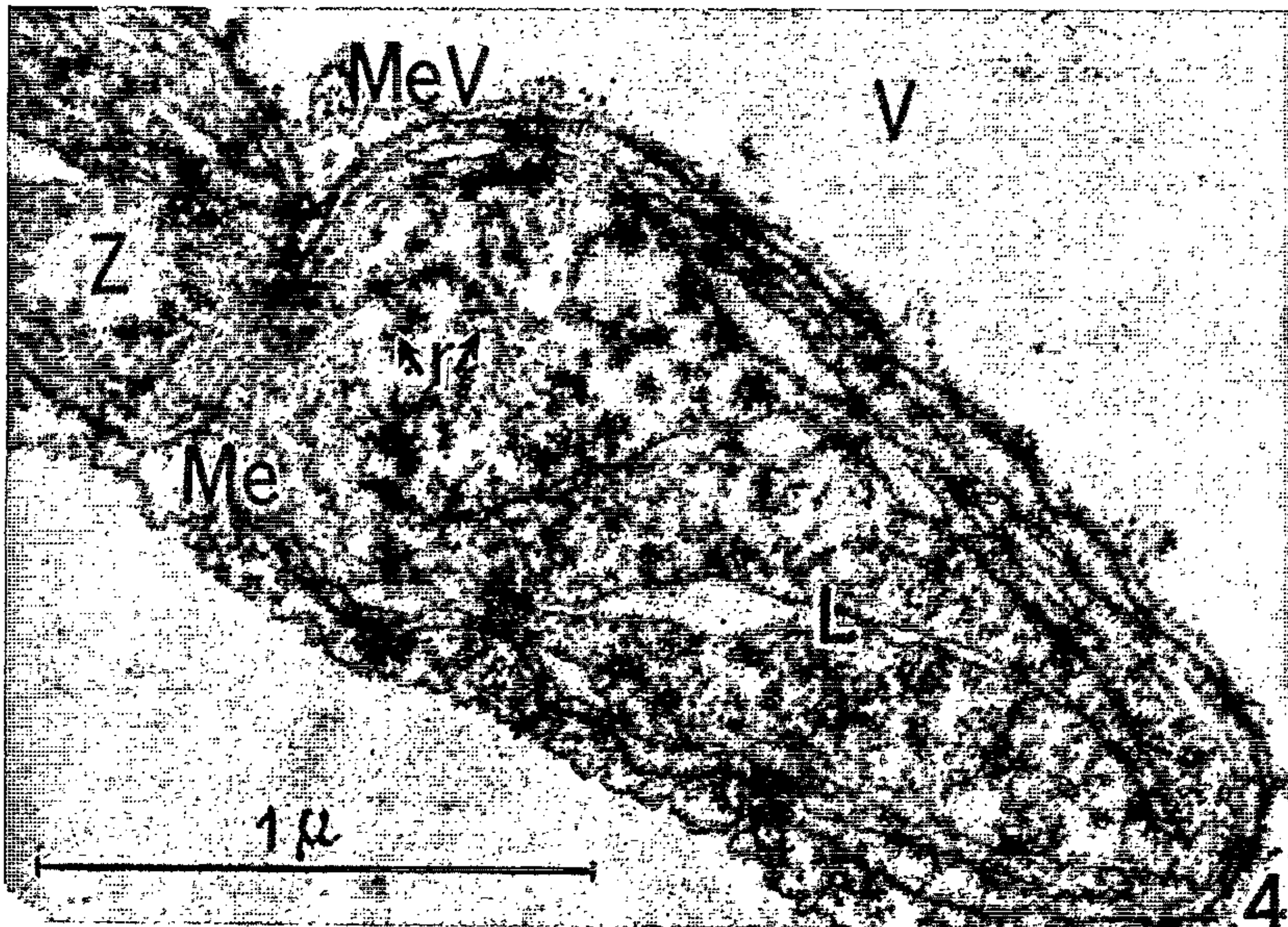
Fig. 3 (G × 197 000). — *Polysiphonia elongata.* Fixation $KMnO_4$ 2 %. Détail d'une lamelle double à image tripartite.

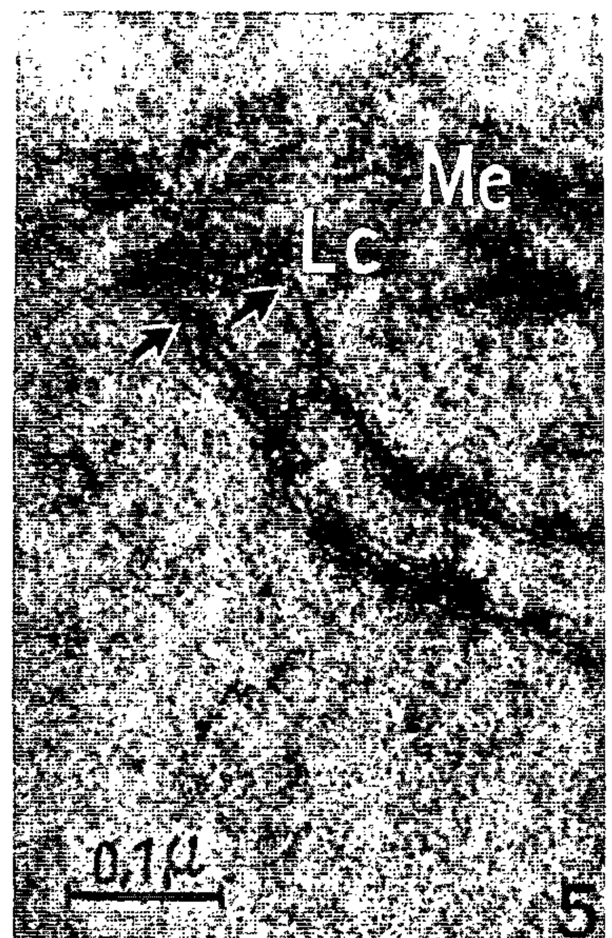
Fig. 4 (G × 44 400). — *Champia parvula.* Fixation OsO_4 2 %. Jeune plaste d'une extrémité en croissance; *Me.*, membrane plastidiale non dissociée; *L.*, couple de lamelles; *Z.*, inclusion claire; *r.*, granulations denses d'aspect comparable aux ribosomes; *Me. V.*, membrane vacuolaire.

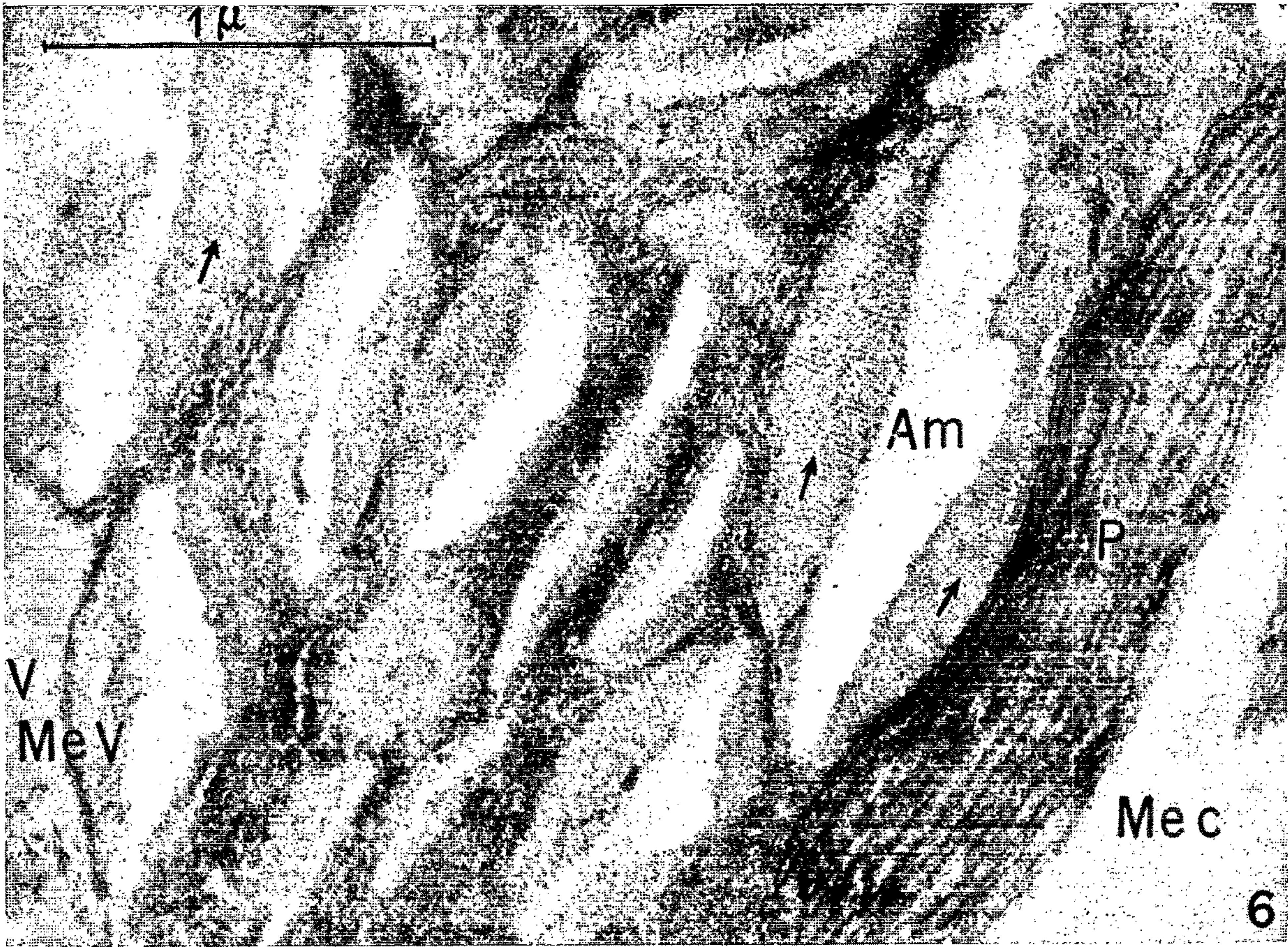
Fig. 5 (G × 120 000). — *Ceramium echionotum.* Fixation $KMnO_4$ 2 %. Détail d'un jeune plaste d'une carpospore montrant la relation des feuillets internes et du feuillet concentrique *L. C.*; *Me.*, membrane plastidiale.

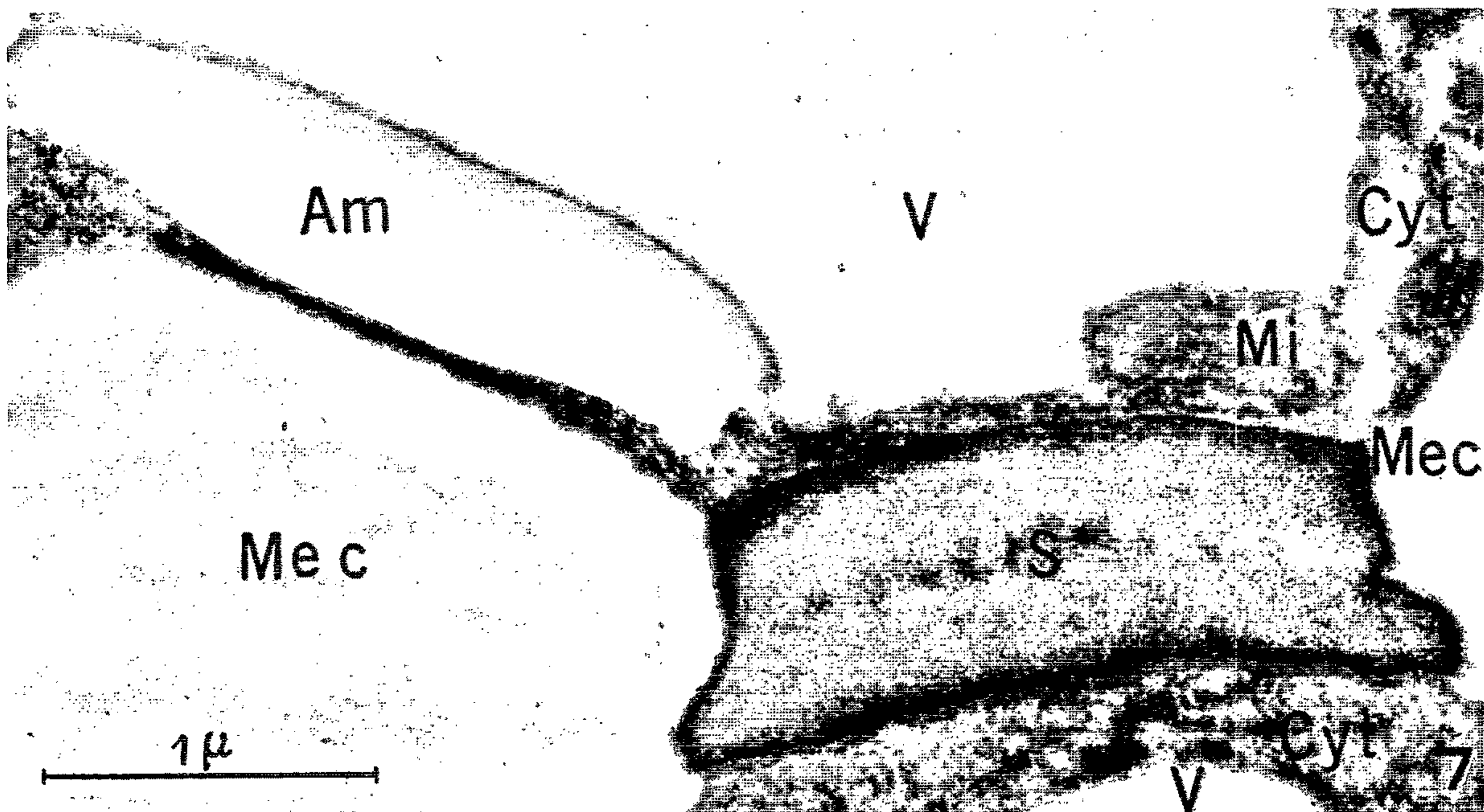

1µ
V
Mi
Cyt
Am
Me c
P
Am
V
Z
Mi
I
V
Am
P
1


2
GII
Z
Z
L
Me
Am
0,5 μ
GII
0,1 μ
3


MeV
V
Z
r
Me
L
1 μ
4


Me
Lc
0,1 μ
5


1 µ
Am
P
V
Me V
Me c
6


Am
V
Cyt
Mi
Mec
Me c
S
1 µ
Cyt
V
7

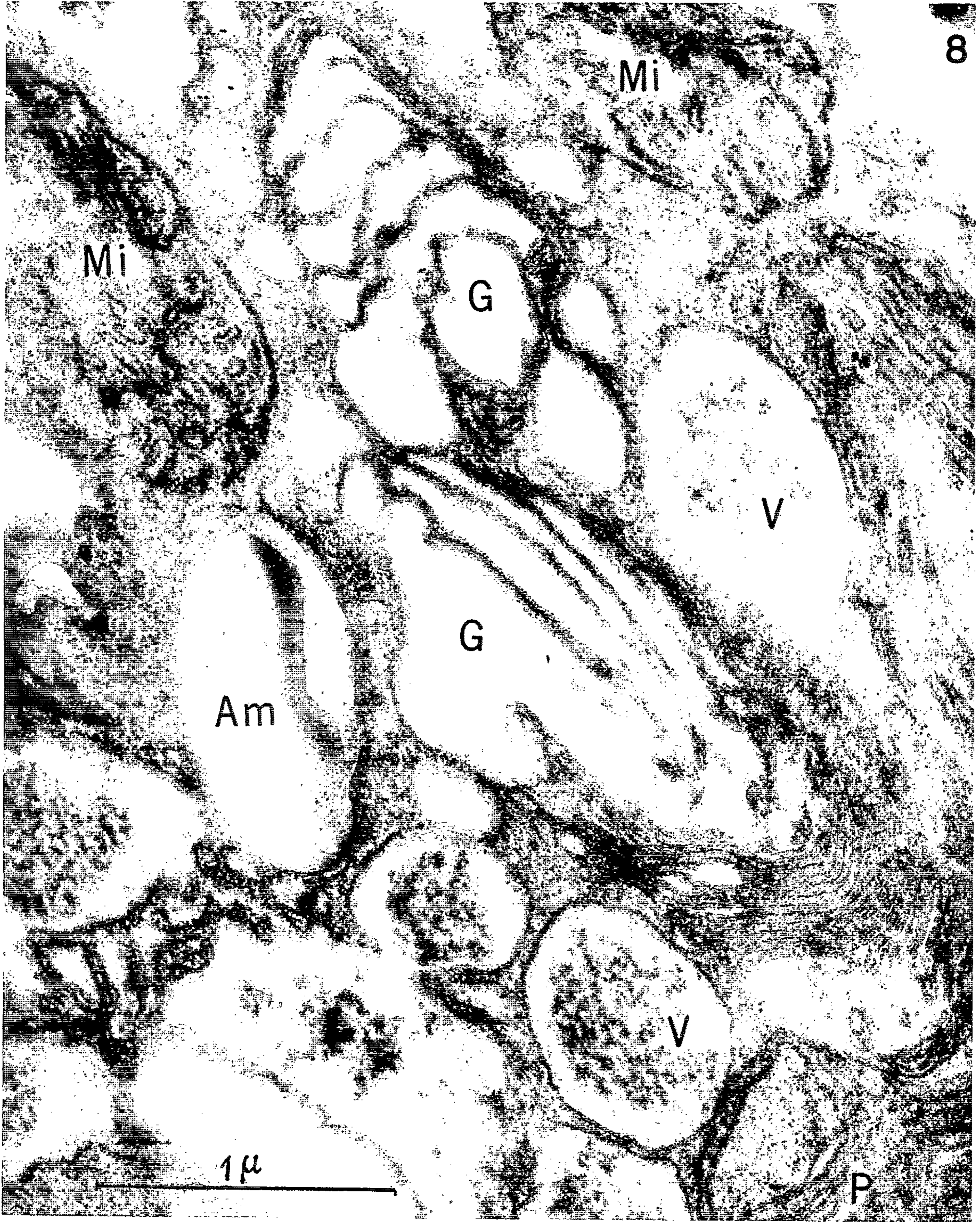

8
Mi
Mi
G
V
G
Am
V
1μ
P

Fig. 6 (G × 47 700). — *Ceramium echionotum.* Fixation $KMnO_4$ 2 %. Rhodamylon *Am.* dans la région de la fourche entre le plaste *P.* et la vacuole *V.*; grains complexes formés d'une zone centrale claire et d'une zone marginale grise striée (flèche). *Me. V.*, membrane vacuolaire (deux lignes denses séparées par un espace clair).

Fig. 7 (G × 36 000). — *Ceramium echionotum.* Fixation OsO_4. Région corticale. Grain d'amidon *Am.* en forme de lentille claire bordée d'une ligne sombre; la synapse *S.* apparaît comme une formation complexe indépendante du cytoplasme *Cyt.* des deux cellules.

Fig. 8 (G × 51 200). — *Ceramium echionotum.* Fixation $KMnO_4$ 2 %. L'appareil de Golgi *G.* prend un accroissement remarquable lors de la formation accélérée de l'amidon *Am.* dans les spores; au voisinage, présence de vacuoles *V.* à contenu central granuleux très souvent associées par deux; *Mi.*, mitochondries à crêtes très développées et non anastomosées comme celles qui sont observées dans le thalle végétatif.

Chaque couche en apparence triple est formée de deux lignes marginales fines de 25 Å environ et d'une ligne centrale d'une épaisseur sensiblement double. L'ensemble mesure de 170 à 190 Å et correspond à l'accolement de deux « unit-membranes » de Robertson [3] (*fig.* 3). Il arrive en effet que la fixation osmique (*fig.* 4) gonfle l'espace entre ces deux parties et révèle l'image d'un couple de lamelles.

L'enveloppe du plaste donne également une image tripartite après fixation au permanganate; chez les jeunes plastes, elle paraît de même densité que les couches lamellaires, mais son contraste semble s'atténuer ultérieurement dans les plastes plus âgés.

L'organisation, les dimensions et la périodicité de cette structure feuilletée correspondent à celles observées pour le chromatoplasma des Cyanophycées [4]. Il est remarquable de noter que, dans ces deux groupes d'Algues, par ailleurs fort éloignés, l'analogie structurale s'accompagne d'une similitude de la formule pigmentaire. Chez les Cyanophycées comme chez les Rhodophycées, on trouve la chlorophylle A associée à des chromoprotéides (phycobiline); mais, tandis que, chez les Cyanophycées, le chromatoplasma ne représente qu'une structure lamellée au sein même du cytoplasme, chez les Algues rouges, les plastes, limités par une membrane, sont des organites cellulaires séparés. Toutefois la similitude structurale de l'enveloppe et des couches lamellaires donne à penser que la membrane plastidiale des Rhodophycées n'a peut-être pas atteint un stade de différenciation encore très poussé.

Le rhodamylon est toujours localisé dans le cytoplasme en dehors des plastes. Les études de cytochimie optique ont pu montrer qu'il était chimiquement différent de l'amidon [5]. La coloration au lugol donne des résultats très variables; dans les spores, elle permet notamment d'observer des plages allant du brun clair au brun acajou [6]. La structure chimique du rhodamylon comme son origine ont fait l'objet de nombreuses controverses.

Sur les électromicrographies du thalle de *Polysiphonia* (*Am.*, *fig.* 1), le rhodamylon apparaît généralement comme une lentille claire sans limite

bien définie, située au voisinage des plastes et souvent appuyée à la membrane vacuolaire qu'elle déforme.

Dans les tétraspores et les carpospores jeunes du *Ceramium* et du *Polysiphonia*, nous avons pu suivre l'évolution progressive du rhodamylon. Au contact des plastes à structure lamellaire bien différenciée, on distingue, après fixation au permanganate à 5 %, des plages de granules gris qui grossissent et s'accumulent dans les vacuoles. On peut observer l'association des grains entre eux; l'aspect hétérogène qui en résulte tend à disparaître dans les spores mûres où l'on ne trouve plus que de grosses lentilles claires. On note, au moment où s'effectue une importante synthèse de rhodamylon dans les spores, un accroissement corrélatif de la taille et du nombre des appareils de Golgi, ainsi que la présence de vacuoles (1 μ) à contenu central granuleux, associées souvent par deux (*V.*, *fig.* 8).

Des grains d'amidon floridéen plus complexes existent dans la région de la fourche de *Ceramium echionotum* (*Am.*, *fig.* 6). Ils s'accumulent entre le plaste et la membrane vacuolaire (*Me. V.*, *fig.* 6, deux lignes sombres séparées par un espace clair) ou dans un pont cytoplasmique et sont composés d'une zone centrale claire et d'une zone marginale grisée à structure orientée perpendiculairement au grand axe du grain. On peut voir tous les intermédiaires entre l'image d'une petite lentille et le gros grain complexe. Cette structure n'est pas visible après fixation osmique.

Le rhodamylon paraît donc subir, dans le cytoplasme des spores, un remaniement progressif qui aboutirait au type gros grain « clair ». En comparant ces résultats avec l'aspect du grain complexe des régions jeunes de *Ceramium*, on peut penser que la région marginale est une zone moins polymérisée.

Les images inframicroscopiques nous ont permis de localiser avec plus de précision le rhodamylon chez *Polysiphonia* et *Ceramium*. Les étroites relations que nous avons toujours constatées nous suggèrent l'importance du plaste dans sa formation.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) B. Bouck, *J. Cell Biol.*, 12, 1962, p. 553-569.
(2) G. Giraud, *J. Microscopie*, 1, 1962, p. 251-274.
(3) J. D. Robertson, *Biochem. Soc. Sympos.*, 16, 1959, p. 3-43.
(4) M. Lefort, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3046.
(5) V. C. Barry, T. G. Halsall, E. I. Hirst et J. K. N. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1468-1470.
(6) G. Mangenot, *Arch. Morph. Gen. Esp.*, 9, 1922, p. 1-330.

(*Institut de Botanique,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'acide ribonucléique dans les « corpuscules muqueux » des cellules criblées de* Cucurbita pepo. Note (*) de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La technique de Brachet ([4]) montre que les inclusions des cellules criblées désignées par les termes de « corpuscules muqueux » ou de « slime bodies » renferment des RNA. Ce fait est un argument de plus pour les considérer comme des différenciations du cytoplasme lui-même et non comme des élaborations paraplasmiques.

La composition chimique des inclusions dites « muqueuses » des cellules criblées a été passablement discutée [*voir* ([1])], il apparaît certain que ces corps renferment des protéines; parfois au moins, on y décèle en outre des phosphoaminolipides ([1]), mais leur interprétation cytologique et physiologique demeure confuse. Nous avons indiqué dans une Note antérieure ([2]) que ces substances sont intimement mêlées à la trame hyaloplasmique dont elles ne sont délimitées par aucune membrane, chez *Cucurbita pepo*. Plus récemment ([3]), nous avons montré que les « corpuscules muqueux » évoluent dans le cytoplasme et en même temps que lui lorsque ce dernier se dilue et envahit la totalité de la cavité des cellules criblées, à la fin de leur différenciation.

Au cours de récentes recherches en Microscopie électronique, nous avons été frappé par des analogies d'aspect des corpuscules muqueux et des nucléoles, tant après les fixations osmiques qu'après les fixations permanganiques, dans les cellules criblées encore très jeunes (*fig.* 1 à 5). L'infrastructure de ces corps est à la fois finement et densément granuleuse, et confusément fibrillaire. Elle se maintient très longtemps inchangée dans les nucléoles, lorsque le noyau dégénère. Les granules denses des corpuscules muqueux paraissent grossir quelque peu, ou s'empâter, avant que ces corpuscules se diluent dans la cavité cellulaire. Dans la plupart des cas, les granules denses des nucléoles (*fig.* 2), ceux des corpuscules muqueux (*fig.* 3 et 4) et les ribosomes du cytoplasme forment trois catégories de grains qui diffèrent légèrement par leur diamètre ou par leur osmiophilie. Cependant, ces trois catégories disparaissent semblablement après la fixation par le permanganate, ce qui est surtout bien connu pour les ribosomes.

Ces constatations nous ont incité à soumettre les constituants figurés en question à la réaction de Brachet ([4]) pour la détection des RNA.

Des coupes, épaisses de 5 μ, obtenues après fixation par le mélange formol-alcool-acide acétique, ont été divisées en trois lots. Le premier lot a été traité par la ribonucléase à 0,05 % environ pendant 75 mn, à 65°. Le second lot était immergé simultanément dans de l'eau distillée, à la même température. Le troisième lot était traité directement par une solution de pyronine, selon Brachet ([4]).

Après le temps d'incubation, les deux premiers lots, enfin, ont été colorés simultanément, par la même solution de pyronine.

Dans les sections des lots 2 et 3, les « corpuscules muqueux » des cellules criblées sont colorés semblablement en rose assez intense, mais moins que les nucléoles et que les euchromocentres des noyaux quiescents. Dans les coupes du 1[er] lot, seules traitées par la ribonucléase, on peut retrouver des corpuscules muqueux, morphologiquement inchangés, mais ils ne sont absolument pas colorés. Seules les membranes paraplasmiques ont gardé le pouvoir de fixer énergiquement la pyronine. Les nucléoles et les euchromocentres se colorent encore, mais très faiblement.

Il apparaît donc que les corpuscules muqueux des cellules criblées de *Cucurbita pepo renferment des acides nucléiques* comme les nuléoles, mais probablement en moindre proportion. Quant aux protéides si l'on en croit les analogies infrastructurales des deux types d'organites, on peut penser qu'elles se trouvent à l'état *particulièrement concentré* dans les corpuscules muqueux, comme cela a été démontré dans des nucléoles [5].

Ces résultats conduisent à concevoir les corpuscules muqueux comme des différenciations particulières du cytoplasme fondamental. Leur évolution, dans le phloème de *Cucurbita*, est entièrement liée à celle du cytoplasme.

D'ailleurs, lorsque la cellule criblée forme des « accumulations cribrales », ces dernières, qui proviennent en grande partie des corps muqueux, renferment, selon J. Salmon [6], de fortes quantités de R.N.A.

Or, on a généralement tendance à considérer que, au cours de la dégénérescence de ce dernier, les corpuscules muqueux se comportent comme des constituants passifs. Leur contenu ribonucléique doit au contraire faire porter l'attention sur des possibilités de rôles actifs, encore inconnus.

EXPLICATION DES FIGURES.

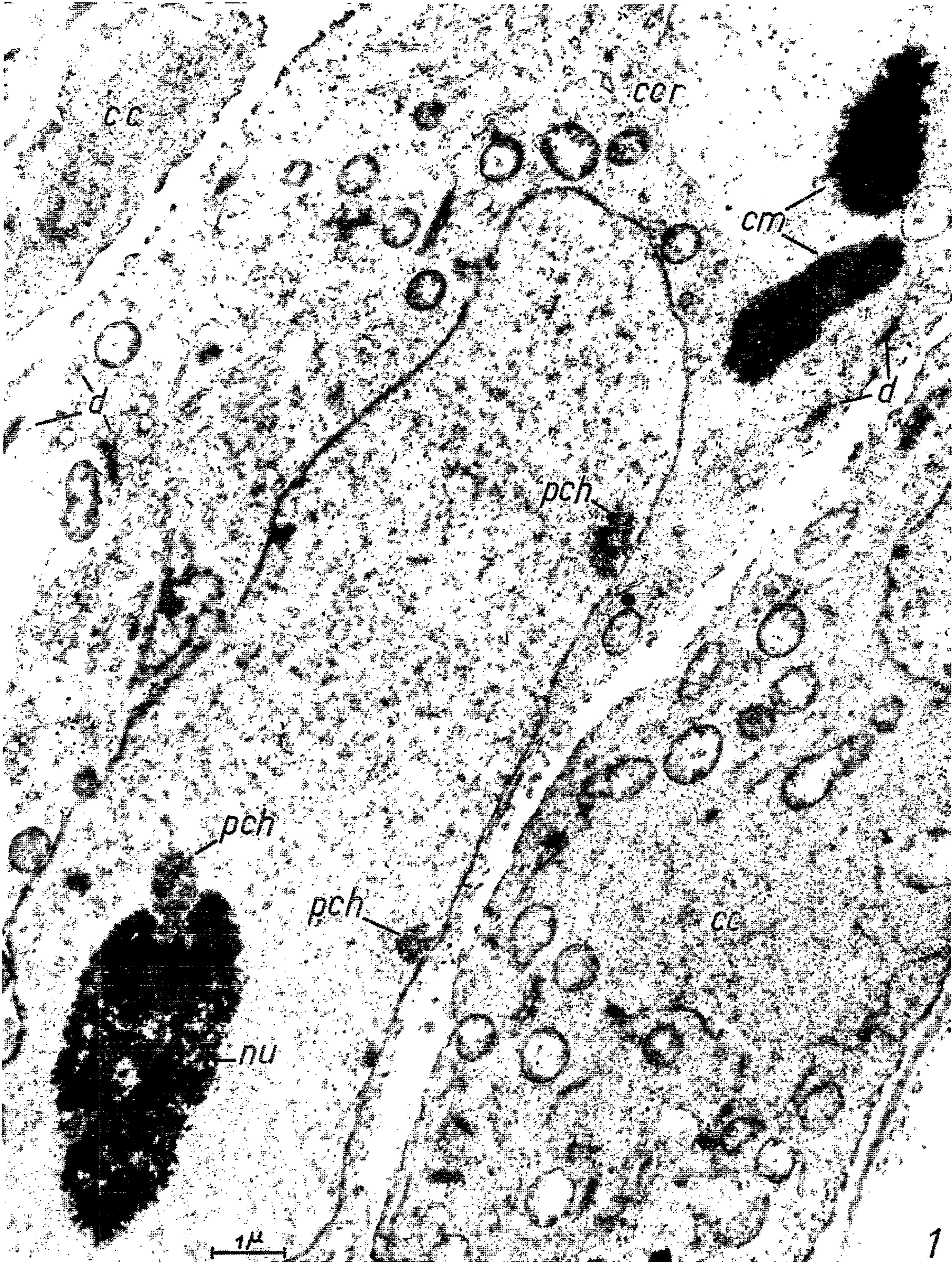
Cellules criblées très jeunes de *Cucurbita pepo*.
Fig. 1 à 4. — Fixation : OsO_4; inclusion : araldite M; contrastant : $KMnO_4$.
Fig. 5. — Fixation $KMnO_4$; inclusion : araldite.

Fig. 1. — Cellule criblée très jeune *ccr*, avec portion du noyau avant sa dégénérescence, montrant des euchromocentres ou prochromosomes *pch*, et le nucléole *nu* dont l'aspect est analogue à celui de jeunes « corpuscules muqueux » *cm* en cours d'élaboration. *cc*, cellules compagnes. Remarquer l'intense activité des élaborations membranaires, qui rendent la pellicule ectoplasmique extrêmement tourmentée, et l'activité, peut-être corrélative, des dictyosomes *d*. (G × 11 500.)

Fig. 2. — Nucléole de la figure 1, plus agrandi, montrant l'aspect infrastructural où se combinent une structure granuleuse et des alignements qui suggèrent un support fibrillaire. *pch*, prochromosome « nucléolaire ». (G × 40 000.)

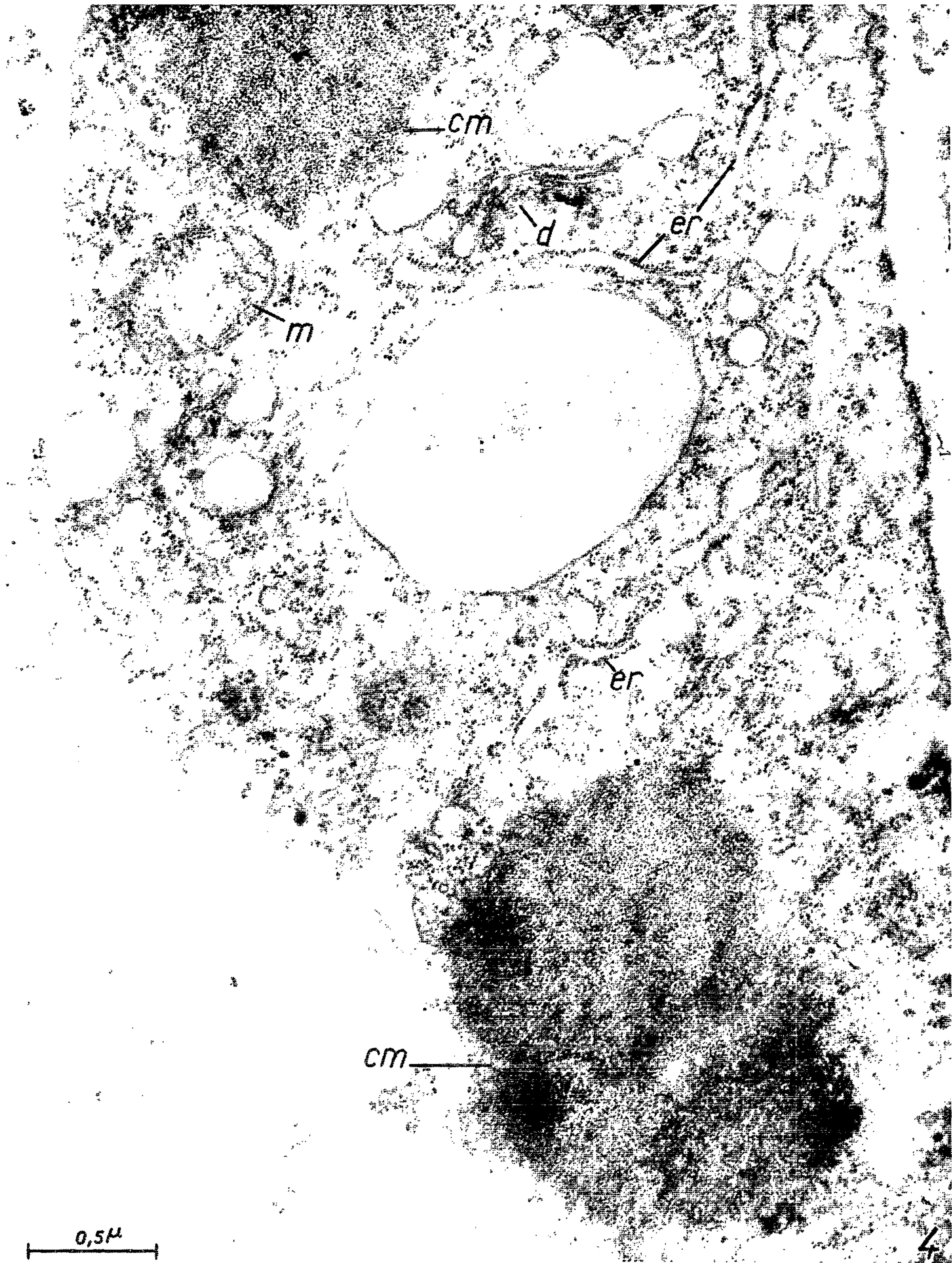
Fig. 3. — Jeunes corpuscules muqueux de la figure 1 (même grandissement que la figure 2), pour montrer leur infrastructure et l'analogie (mais non l'identité) d'aspect avec le nucléole. (G × 40 000.)

PLANCHE I.




pch
p
0,5μ
2
0,5μ
3

PLANCHE III.



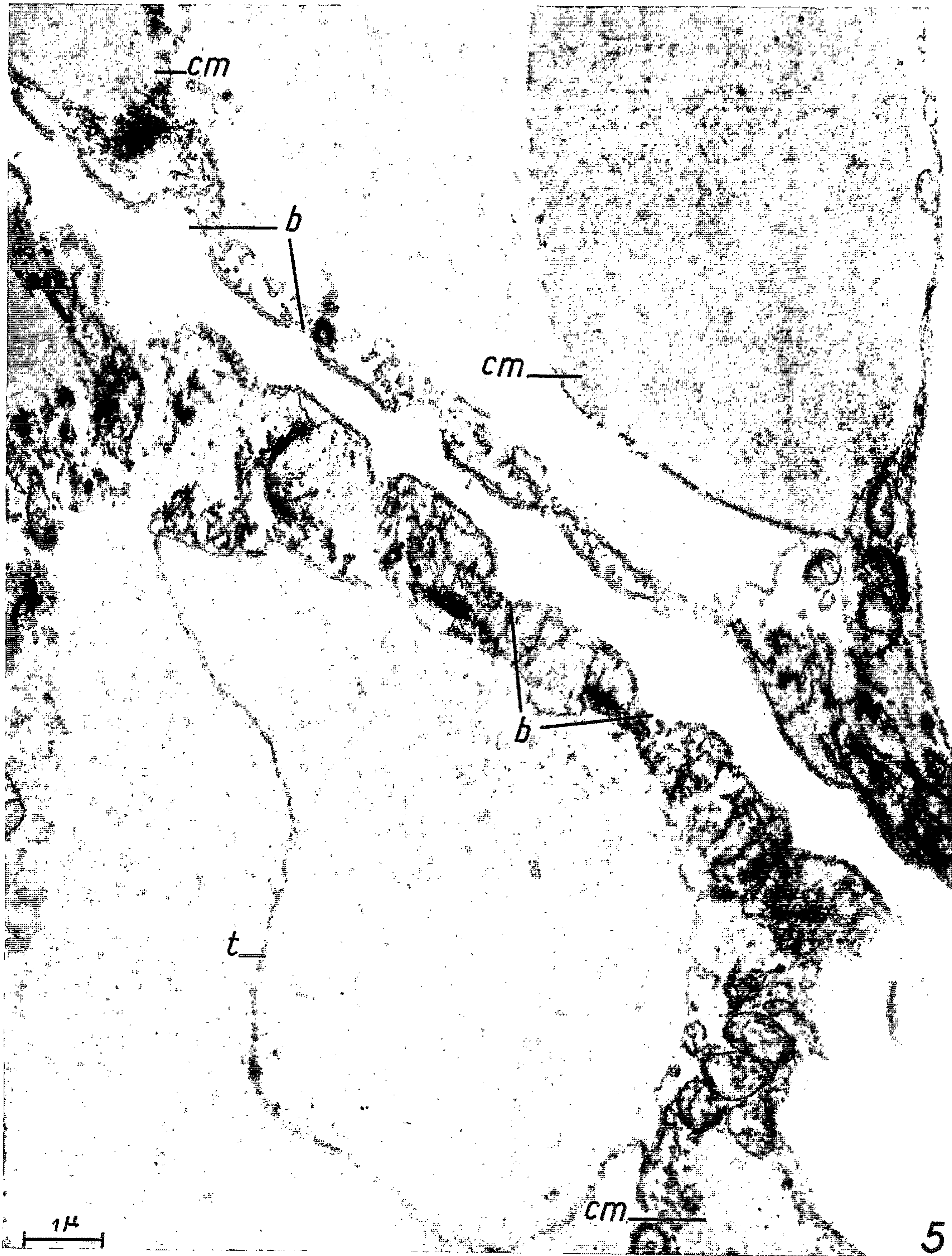

cm
b
cm
b
t
1μ
cm
5

Fig. 4. — Autre cellule jeune où se forment deux corpuscules muqueux *cm*. La continuité avec la trame hyaloplasmique est bien visible, mais les ribosomes que portent, soit cette trame, soit le réticulum endoplasmique « rough » (ergastoplasme : *er*) sont *différents* à la fois des granules denses (plus petits) qui se trouvent dans les corps *cm*, et de ceux (plus grands et moins osmiophiles) du nucléole (*fig.* 2). *d*, dictyosome; *m*, mitochondrie. (G × 40 000.)

Fig. 5. — Aspect des corpuscules muqueux après la fixation permanganique. La structure granuleuse est conservée, mais elle est considérablement plus pâle, comportement qui est semblable à celui du nucléole. *b*, barreaux du crible, en cours d'élaboration; *t*, tonoplaste, en cours de rétraction. (G × 13 500.)

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) J. SALMON, *Rev. Cytol. et Cytophysiol. végét.*, 9, 1946-1947, p. 55-168.
(2) R. BUVAT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1528.
(3) R. BUVAT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5193.
(4) J. BRACHET, *Enzymologia*, 10, 1942, p. 87-93.
(5) W. S. VINCENT, *Intern. Rev. Cytol.*, 4, 1955, p. 269-298.
(6) J. SALMON, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 495.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'enclaves cytoplasmiques en voie de dégénérescence dans les vacuoles des cellules végétales.* Note (*) de Mlle **Nicole Poux**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans les vacuoles des cellules végétales, on observe parfois des enclaves cytoplasmiques en voie de dégénérescence, renfermant des organites cellulaires, tels que dictyosomes, mitochondries et profils ergastoplasmiques. Ces enclaves sont à l'origine pourvues d'une membrane, qui s'altère et disparaît par la suite. Ceci rappelle les phénomènes d'autodigestion intracellulaire observés dans les lysosomes des cellules animales.

Différents travaux effectués au microscope électronique sur les cellules végétales ont montré que le contenu de l'appareil vacuolaire apparaît plus ou moins structuré après la fixation. Les formations vacuolaires les plus fréquentes se présentent sous forme de fibrilles et de grains [(6), (8)], qui par leur aspect, rappellent en plus lâche, la trame cytoplasmique associée aux ribosomes (2), mais qui peuvent être interprétées comme la précipitation du colloïde vacuolaire par le fixateur. De plus, des structures plus importantes ont été également décrites dans les vacuoles et en particulier des organites cellulaires qu'on trouve habituellement dans le cytoplasme (8). Ces faits ont conduit certains auteurs à affirmer que l'appareil vacuolaire se différencie directement au sein du cytoplasme, la membrane vacuolaire ou tonoplaste n'apparaissant qu'ultérieurement [(3), (4), (8)].

Nous avons observé le second type de structures intravacuolaires dans les cellules méristématiques d'apex et de jeunes feuilles de Blé (*Triticum vulgare* Vill.). Après la fixation au tétroxyde d'osmium, précédée ou non d'une préfixation au formol, le matériel a été inclus dans l'araldite. Les sections ultrafines ont été contrastées sur grille par le permanganate de potassium.

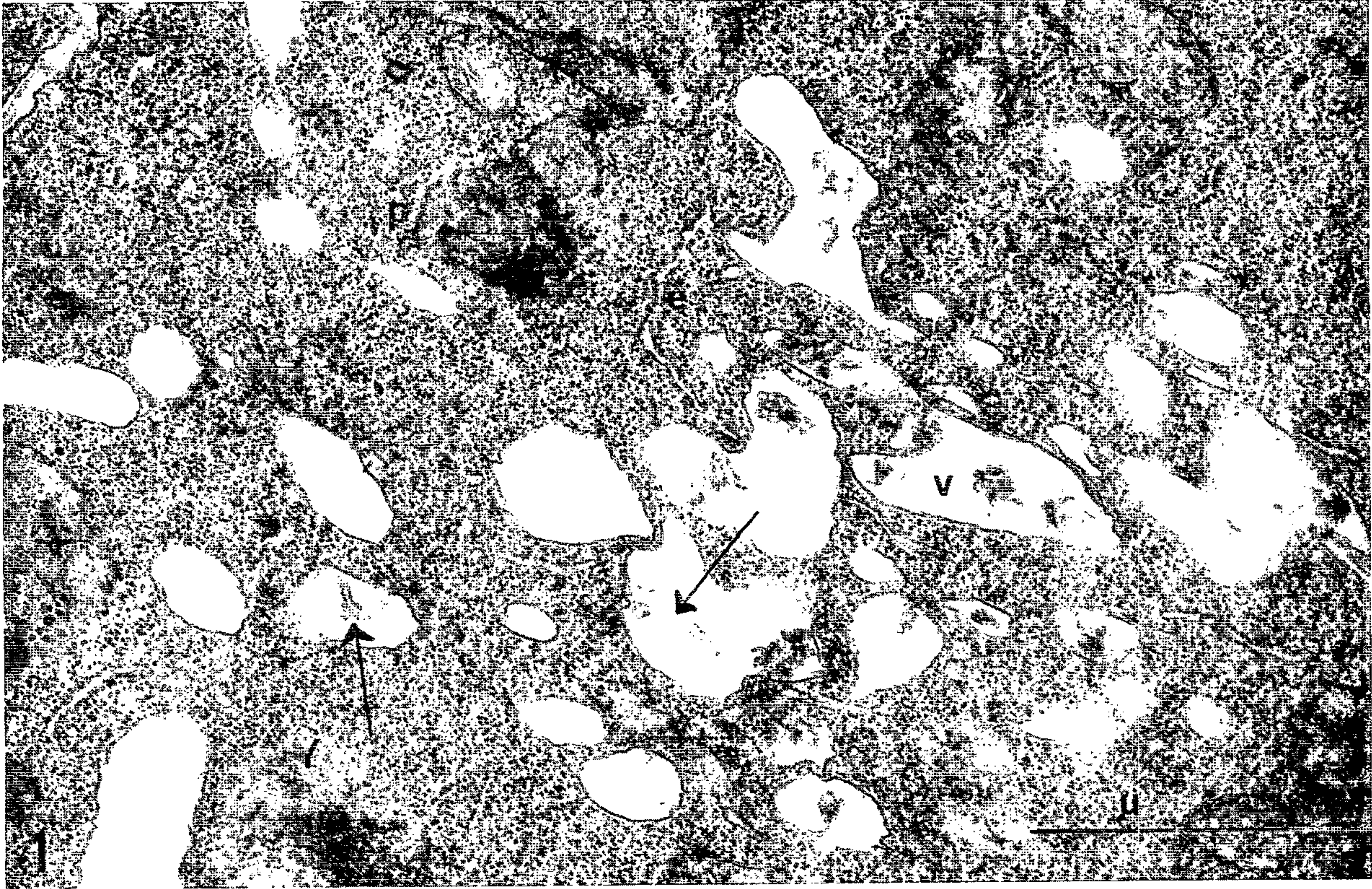
Dans les conditions normales, les structures intravacuolaires importantes ne sont pas fréquentes, sauf dans certaines jeunes vacuoles de cellules très méristématiques (*fig.* 1). Elles se présentent sous forme de masses osmiophiles. Leur forte densité jointe à leur rareté rend leur étude difficile.

Explication des figures.

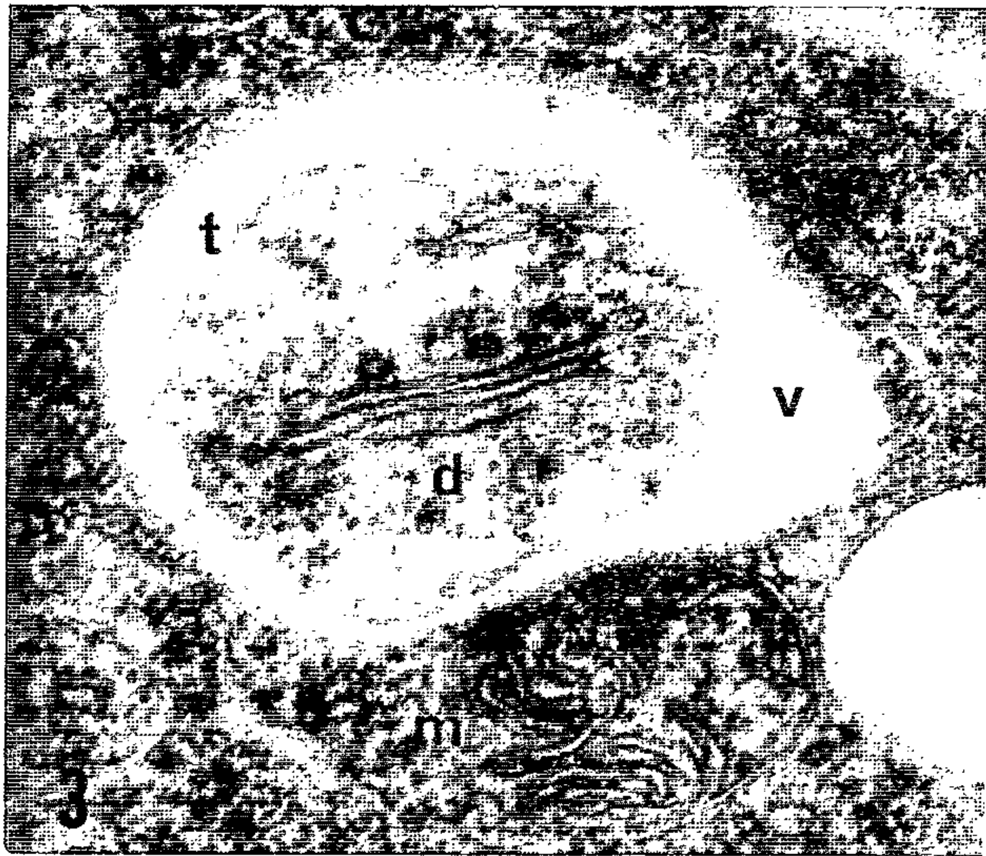
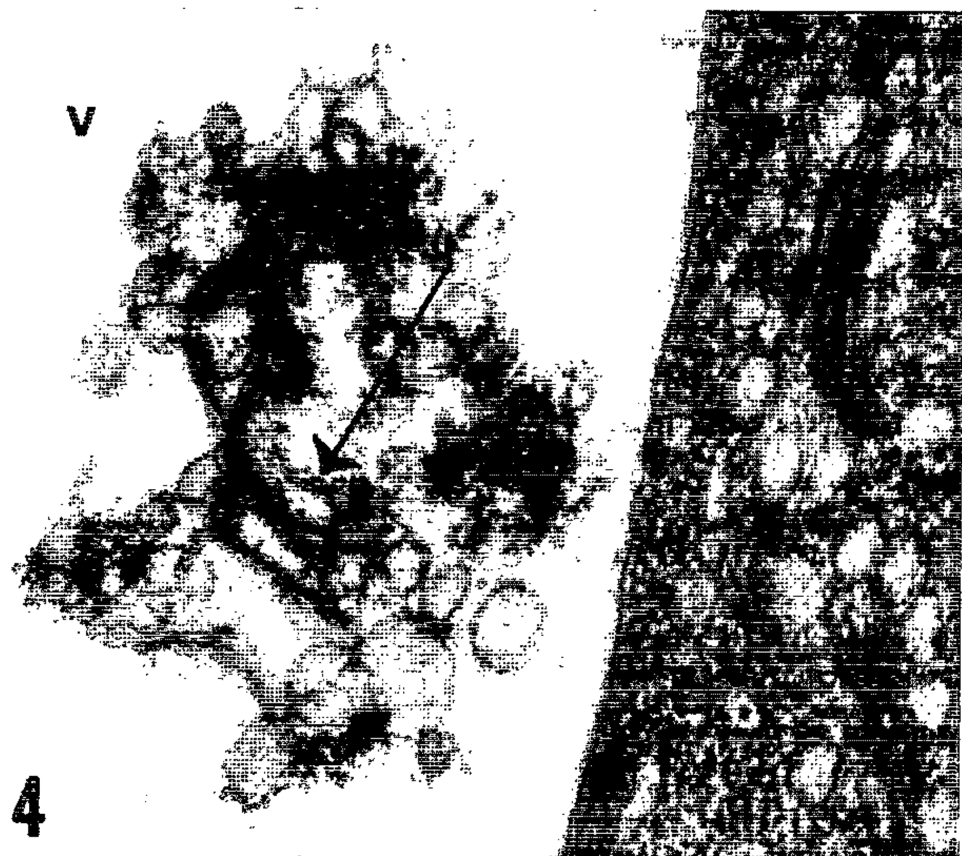
Fig. 1. — Jeunes vacuoles (*v*) d'une cellule méristématique fixée (formol-OsO_4), dans des conditions normales dont certaines renferment des « précipités » denses, ainsi que des structures membranaires tubuleuses (flèches); *e*, ergastoplasme; *p*, plaste. (G × 30 000.)

Fig. 2 à 7. — Matériel traité expérimentalement (*cf.* texte) avant la fixation (OsO_4).

Fig. 2. — Portion de cellule dont la plupart des vacuoles (*v*) renferment des masses denses, d'apparence granuleuse. Dans une de ces vacuoles, ces formations disposées en anneau sont circonscrites par une membrane (flèche); *d*, dictyosome; *m*, mitochondrie; *p*, plastes amylifères; *mp*, membrane pectocellulosique; *l*, globule lipidique. (G × 20 000.)


p
e
v
μ
1


d
p
m
v
l
mp
μ
2


t
v
d
m
3

v
4

e
v
m
p
5

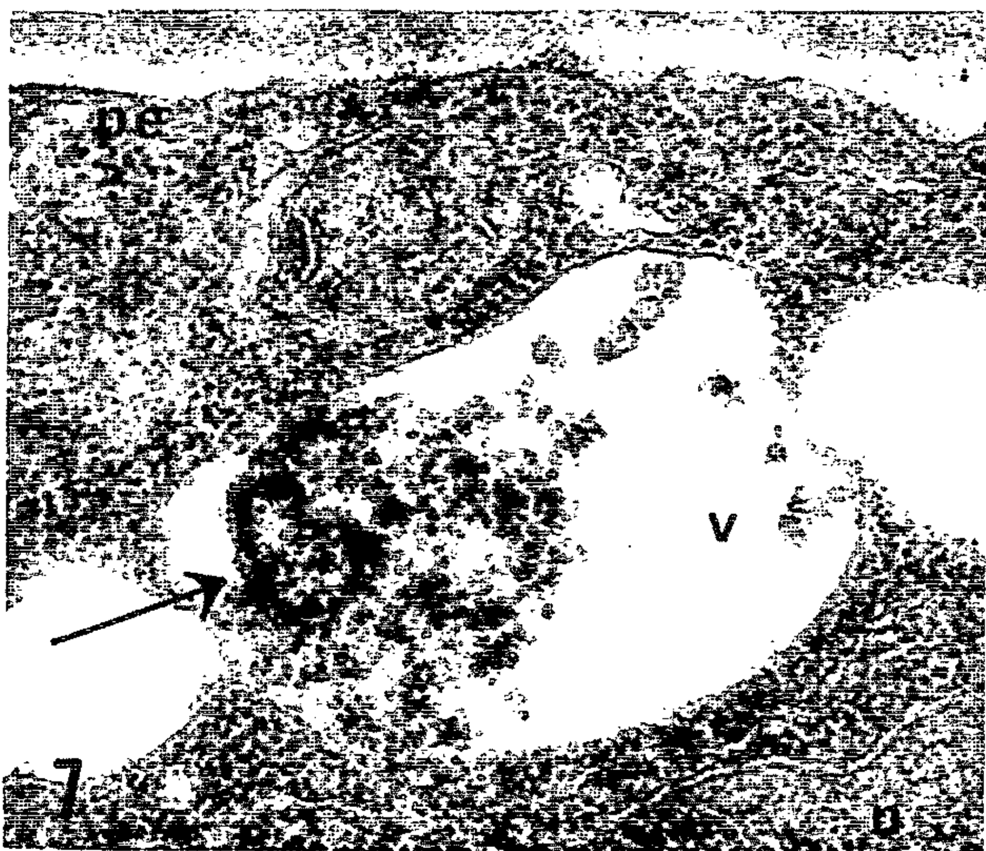
v
p
6

pe
v
7

Fig. 3. — A l'intérieur d'une jeune vacuole dont la membrane est coupée obliquement, enclave cytoplasmique limitée par un tonoplaste (*t*) et renfermant un dictyosome typique (*d*) dans du cytoplasme très lâche; *m*, mitochondrie. (G × 50 000.)

Fig. 4. — Dictyosome (flèche) libre dans une portion de grande vacuole (*v*); malgré un début d'altération, il est encore identifiable grâce à ses saccules empilés et à ses vésicules; l'enclave renferme aussi des ribosomes; dans le cytoplasme, dictyosomes normaux (*d*). (G × 50 000.)

Fig. 5. — Dans deux jeunes vacuoles (*v*), enclaves cytoplasmiques limitées par un tonoplaste (*t*). L'une d'elles, d'apparence normale, renferme une mitochondrie typique (*m*); l'autre, dont le cytoplasme très éclairci renferme un corpuscule dense, qui par sa forme, ses dimensions et la présence de crêtes internes est identifiable à une mitochondrie dégénérescente (flèche); *e*, ergastoplasme; *p*, plaste. (G × 50 000.)

Fig. 6. — Amas de ribosomes, isolés dans une grande vacuole (*v*); dans l'un d'eux un reste de mitochondrie altérée; dans un autre, une vésicule claire, d'origine indéterminée (G × 50 000.)

Fig. 7. — Dans un amas de ribosomes, libres au centre d'une petite vacuole (*v*), profil ergastoplasmique (flèche) empâté; *p. e.*, pellicule ectoplasmique; *n*, noyau. (G × 50 000.)

Mais dans certaines conditions expérimentales (fragments d'organes isolés maintenus dans des solutions de saccharose pendant plusieurs heures), ces structures peuvent prendre un grand développement (*fig.* 2). Elles apparaissent constituées par des amas de grains (*fig.* 2, 6 et 7), qui, bien que plus contrastés, ressemblent beaucoup aux ribosomes cytoplasmiques, et auxquels sont associés des organites plus ou moins altérés et empâtés tels que des dictyosomes (*fig.* 4), des mitochondries (*fig.* 6), des profils ergastoplasmiques (*fig.* 7). A côté de ces structures, libres dans l'appareil vacuolaire, d'autres enclaves cytoplasmiques sont limitées par une membrane fine et irrégulière qui entoure de façon plus ou moins lâche des ribosomes clairsemés (*fig.* 2, flèche; *fig.* 3 et 5, *t*), et éventuellement un organite presque normal (*fig.* 3, *d*) ou profondément altéré (*fig.* 5, flèche). Ces phénomènes se passent dans des cellules dont le cytoplasme, et les autres organites, en particulier les membranes vacuolaires, sont normaux et ne présentent aucun signe de dégénérescence.

Ces observations confirment bien l'existence de fragments de cytoplasme libres à l'intérieur des vacuoles. Mais l'état de dégénérescence plus ou moins profond des organites qu'ils renferment ainsi que la présence d'une membrane altérée autour de certains d'entre eux, indiquerait plutôt une digestion de ces enclaves cytoplasmiques par les vacuoles, qu'une néoformation de vacuoles au sein du cytoplasme.

De semblables exemples de digestion d'organites cellulaires ont été observés dans les cellules animales, à l'intérieur de certains lysosomes, ou cytolysomes [(1), (5)]. Or, nous avons montré récemment (7) que les vacuoles peuvent renfermer des quantités importantes de phosphatase acide, enzyme qui caractérise cytochimiquement les lysosomes. Mais des recherches complémentaires seraient nécessaires pour établir une corrélation entre la présence de cette enzyme hydrolytique dans les vacuoles et les

propriétés lytiques de celles-ci. De plus, les causes et le mécanisme de cette autodigestion intracellulaire exigeraient une étude plus approfondie pour être élucidés. Ce phénomène serait peut-être en rapport avec une rupture des relations entre ces extrusions cytoplasmiques et le cytoplasme périvacuolaire.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) T. P. ASHFORD et K. R. PORTER, *J. Cell Biol.*, 12, 1962, p. 192-202.
(2) R. BUVAT et N. POUX, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2915.
(3) K. MUHLETHALER, *IVe Cong. Intern. Micr. Electr.*, Berlin, 2, p. 491-494.
(4) K. MUHLETHALER, *Fortschr. Bot.*, 22, 1960, p. 49-54.
(5) A. B. NOVIKOFF et E. ESSNER, *J. Cell Biol.*, 15, 1962, p. 140-146.
(6) N. POUX, *J. Microsc.*, 1, 1962, p. 55-66.
(7) N. POUX, *J. Microsc.*, 1963 (sous presse).
(8) P. SITTE, *Protoplasma*, 49, 1958, p. 447-552.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, Paris.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence d'une forte température* (27-28°) *et de températures alternées sur le « boulage », la croissance et la tubérisation du Crosne du Japon.* Note (*) de M. **Jean Lagarde**, présentée par M. Raoul Combes.

Comme le froid (5°), les fortes températures (27-28°) éliminent l'aptitude au « boulage » des tubercules de Crosne du Japon récoltés en novembre. Mais cette élimination est ensuite réversible à 13-15°.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons signalé que les tubercules de Crosne du Japon récoltés en novembre sont partiellement dormants, et donnent directement naissance à 15° à une pousse tubérisée (« boulage » : *fig.* 1 A). Plus récemment ([2]), nous avons montré que le froid (5°) élimine progressivement cette dormance, ce qui se traduit par une stimulation, également progressive, de la croissance (à 13-15°) et la disparition de la possibilité de « boulage ».

L'action du froid sur le repos des plantes est bien connue. Mais certains auteurs ont également mentionné l'influence de températures élevées sur la dormance et le développement de divers organes : tubercules de Pomme de terre, épicotyles de Pêcher ([3]), bourgeons de végétaux ligneux ([4]), etc. Hanower a constaté qu'une température supérieure à 25° faisait disparaître le « boulage » du Topinambour ([5]).

Nous avons ainsi été amené à étudier l'influence d'une forte température (27-28°) sur le comportement de Crosnes partiellement dormants.

Les Crosnes ont été récoltés le 13 novembre, et placés dans de la vermiculite humide. Toute l'expérimentation a été effectuée à l'obscurité.

Une série (témoins) a été laissée constamment à 13-15°.

Toutes les autres sont d'abord restées pendant 17 jours à 17-22° (température qui, d'après nos observations précédentes, n'élimine pas la dormance). Elles ont ensuite été soumises, pendant des périodes plus ou moins longues (11 à 63 jours), à une forte température (27-28°), et finalement transférées à 13-15°. Une de ces séries est restée continuellement à 27-28°.

1° La forte température a stimulé le développement de la pousse apicale. Le 18 janvier, cette pousse mesure 26 mm chez les témoins (13-15°); 37,2 et 38,7 mm dans les séries ayant subi respectivement 11 et 18 jours de chaleur; 46 mm dans la série ayant subi 28 jours de chaleur. Mais les comparaisons entre séries deviennent rapidement difficiles : dès la fin de janvier, celles qui sont restées trop longtemps à 27-28° présentent une proportion importante de nécrose des apex (totalité des tubercules pour 60 jours; plus de la moitié pour 38 et 49 jours). Même en l'absence de nécrose, on enregistre un affaiblissement du sommet qui, comme la nécrose d'ailleurs, aboutit à une ramification appréciable de la pousse :

cette ramification affecte la presque totalité des tubercules ayant séjourné au moins 18 jours à 27-28°, contre un seul tubercule sur 32 dans la série restée à 13-15°. On a pu, cependant, noter quelques germes de 100 mm dans des séries maintenues à 27-28° jusqu'à la fin de janvier (la moyenne étant d'environ 30 mm à 13-15°).

2° Cette stimulation de croissance est accompagnée d'une élimination graduelle de l'aptitude au « boulage » (tableau I) :

TABLEAU I.

Influence de diverses températures sur le type de croissance de la pousse apicale de Crosnes récoltés le 13 novembre.

Traitement.	Nombre de tubercules.	Tubercules à pousse entièrement tubérisée.	Tubercules à région moyenne normale et sommet tubérisé.	Tubercules à pousse entièrement normale.
Température constante à 13-15°	32	32	–	–
22 jours à 17-22°, puis 11 jours à 27-28° puis 13-15°	14	14	–	–
22 jours à 17-22°, puis 18 » » puis 13-15°	15	15	–	–
22 jours à 17-22°, puis 28 » » puis 13-15°	15	7	8	–
22 jours à 17-22°, puis 38 » » puis 13-15°	15	–	15	–
22 jours à 17-22°, puis 49 » » puis 13-15°	16	–	16	–
22 jours à 17-22°, puis 63 » » puis 13-15°	15	–	15	–
22 jours à 17-22°, puis Température constante à 27-28°	28	–	–	28

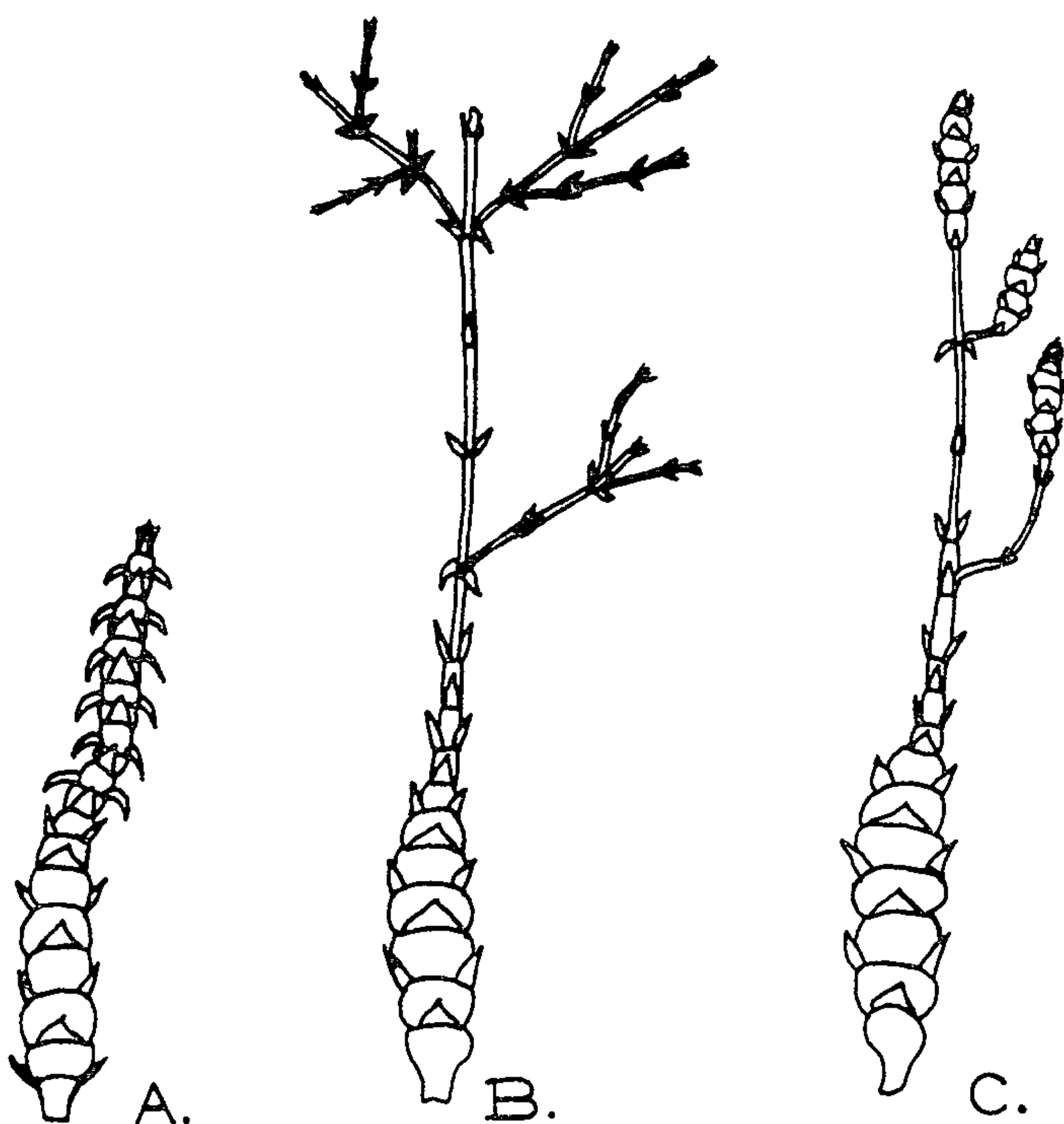
Tous les tubercules (32 sur 32) placés directement à 13-15° ont une croissance tubérisée, qui se maintient pendant plusieurs mois : les entre-nœuds montrent un renflement médian, et leur largeur (3 à 5 mm) égale ou surpasse leur longueur (2-3 mm) (*fig.* 1 A).

Au contraire, tous les tubercules (28 sur 28) restés constamment à 27-28° sont pourvus (sauf dans la région basale de la pousse) d'entre-nœuds de type normal, pouvant même devenir filiformes, et dont la longueur (10 à 20 mm) surpasse très nettement la largeur (2 mm maximum; parfois moins de 1 mm) (*fig.* 1 B).

Une période minimale de 38 jours à 27-28° est nécessaire pour obtenir cette croissance normale (ou mieux : étiolée) sur la totalité des tubercules (46 sur 46).

3° Pour toutes les séries, le transfert à 13-15° entraîne, après un délai qui n'a pu encore être déterminé de façon précise, mais qui est de l'ordre de plusieurs semaines, un retour au type de croissance tubérisé. Les entre-nœuds raccourcissent à nouveau, tout en s'élargissant, et subissent le renflement médian caractéristique. Sur des tubercules exposés à un minimum de 38 jours de chaleur, et transférés ensuite à 13-15°, la pousse apicale (*fig.* 1 C) présente successivement, à partir de la base, une zone tubérisée, une zone normale, une nouvelle zone tubérisée.

La zone normale moyenne n'apparaît ni dans la série maintenue constamment à 13-15°, ni dans les séries ayant subi seulement 11 et 18 jours de chaleur. Son extension est encore limitée (1 ou 2 entre-nœuds sur la moitié des tubercules) après 28 jours de chaleur. Pour un minimum de 38 jours de chaleur, elle existe sur la totalité des tubercules, et son importance est alors fonction de la prolongation du traitement à 27-28° (plusieurs entre-nœuds sur la pousse principale ou sur les ramifications le plus précocement apparues).



Croissance de la pousse apicale de tubercules de Crosne récoltés à la mi-novembre :

A. Tubercule placé directement à 13-15° : le bourgeon apical donne naissance à un nouveau tubercule (« boulage »).

B. Tubercule placé pendant 17 jours à 17-22°, puis à 27-28° : la pousse est de type normal. (Noter l'importance de la ramification, due à la nécrose ou à l'affaiblissement des apex.)

C. Tubercule placé successivement à 17-22° (17 jours), 27-28° (63 jours), puis à 13-15°. De la base au sommet de la pousse, on trouve : des entre-nœuds tubérisés ou relativement larges, des entre-nœuds normaux ou filiformes, des entre-nœuds tubérisés (l'extrémité des ramifications est également tubérisée).

Conclusion. — Comme le froid (5°), la chaleur (27-28°) élimine progressivement la dormance des tubercules de Crosne, ce qui se manifeste :

a. par une stimulation graduelle de la croissance, d'ailleurs difficile à mettre en évidence au-delà d'une période de deux mois, du fait de la nécrose ou de l'affaiblissement de l'apex de la pousse principale;

b. par la disparition, également graduelle, du type de croissance tubérisé (« boulage ») et l'apparition d'un type de croissance normal, qui se maintient aussi longtemps que les tubercules restent à 27-28°.

Mais il n'y a pas identité complète entre l'action du froid et celle de la chaleur. En effet, si la croissance normale déterminée par le froid continue pendant plusieurs mois à 13-15°, celle qui résulte de l'exposition à la chaleur est réversible à 13-15°, et fait alors place à une nouvelle phase de tubérisation.

Nos essais confirment les idées de divers chercheurs, quant au rôle positif des températures moyennes sur l'induction de la tubérisation (Topinambour, Pomme de terre, etc.) [(6), (7)]. De plus, dans notre expérimentation, une température élevée semble favoriser une préinduction, qui serait peut-être à rapprocher de la notion d'incubation développée par Madec et Perennec à propos de la Pomme de terre (8).

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) J. Lagarde, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 108, 1961, p. 272-274.
(2) J. Lagarde, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3882.
(3) W. E. Lammerts, *Amer. J. Bot.*, 30, 1943, p. 707-711.
(4) A. Vegis, *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 16, 1961, p. 168.
(5) P. Hanower, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2053.
(6) L. E. Gregory, *Amer. J. Bot.*, 43, 1956, p. 281-288.
(7) J.-C. Courduroux, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 106, 1959, p. 322-324, et 107, 1960, p. 242-247.
(8) P. Madec et P. Perennec, *Ann. Phys. végét.*, 4, 1962, p. 5-84.

(*Laboratoire de Botanique,*
Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Dévernalisation de bourgeons axillaires de la tige florifère du colza* (Brassica napus *L.*, *variété* oleifera *Metzger*) *consécutive à une inhibition par corrélation de longue durée.* Note (*) de M. **Jacques Margara**, présentée par M. Raoul Combes.

La dévernalisation des bourgeons axillaires de la tige florifère du Colza d'hiver peut être observée en jour long à la suite d'une inhibition par corrélation de longue durée. Chez le Colza de printemps, l'action combinée des photopériodes courtes et de la dominance peut permettre aux axillaires d'acquérir l'aptitude à demeurer végétatifs en eupériode.

Chez certaines plantes bisannuelles, à besoin de vernalisation, les bourgeons situés à la base de la hampe florale peuvent, dans certaines conditions, donner naissance à une rosette végétative bien qu'ils soient capables de produire un rameau floral lorsque la tige florifère est sectionnée précocement et la plante maintenue en eupériode. Ces bourgeons peuvent donc être dévernalisés.

Nous savons que, selon les cas, la dévernalisation peut être provoquée par les photopériodes courtes [Betterave ([2]), Œnothère ([1])] ou par les températures élevées [Seigle ([6]), Jusquiame ([3]), Betterave ([5])].

Dans le cas du Chrysanthème, Schwabe [([7]), ([8])] a montré que les températures élevées ne suffisaient pas à provoquer la dévernalisation, mais qu'elles favorisaient l'action dévernalisante d'un éclairement de faible intensité. Le maintien des bourgeons en état de croissance ralentie par l'action de l'hydrazide maléique ne provoque pas la dévernalisation.

Chez la Betterave, les actions des photopériodes courtes et des températures élevées peuvent, l'une et l'autre, provoquer la dévernalisation ([4]).

Mais nous avons également observé que, lorsque des betteraves sont soumises à un éclairement continu après vernalisation, les bourgeons axillaires situés à la base de la tige florifère peuvent donner naissance à une rosette végétative si la décapitation de la tige est effectuée après plusieurs mois alors que, dans les mêmes conditions, ils produisent normalement un rameau floral après sectionnement précoce.

Nous avons voulu renouveler et préciser ces observations sur un matériel génétiquement moins variable que la Betterave.

Nous nous sommes adressé au Colza, *Brassica napus* L., var. *oleifera* Metzger, en comparant le « type hiver » (lignée A 245 de la Station centrale d'Amélioration des Plantes de l'I. N. R. A., issue de la population Alsace) avec le « type printemps » (variété *Regina*).

1. *Colza d'hiver.* — Les plantes, semées en champ le 20 septembre 1961, ont été vernalisées dans les conditions naturelles par le froid de l'hiver.

Puis elles ont été transportées dans la serre chaude le 7 mars 1962 et soumises à l'action de photopériodes de 18 h. Le 24 avril, la tige florifère a été sectionnée à différents niveaux.

Le tableau ci-dessous indique l'état d'évolution des bourgeons axillaires, après un mois environ.

Variation du pour-cent de bourgeons inhibés suivant leur position sur la tige et le niveau du sectionnement.

Niveau du sectionnement.	Nombre de plantes observées.	Bourgeons inhibés (%) (*). 1er nœud.	2e nœud.	3e nœud.	4e nœud.	5e nœud.	6e nœud.
Au-dessus du 6e nœud	32	100	100	62	25	0	0
» 4e »	24	21	19	4	0	–	–
» 1er »	24	4	–	–	–	–	–

(*) Tous les bourgeons axillaires qui se sont développés ont formé des rameaux floraux.

Nous voyons que les bourgeons situés au niveau du 1er nœud de la tige à entre-nœuds longs ont tous donné naissance à des axes florifères lorsque le sectionnement était pratiqué immédiatement au-dessus d'eux. Mais lorsque l'ablation de la région supérieure de la tige était effectuée au-dessus du 6e nœud, les bourgeons de la région basale sont demeurés inhibés.

Sur quelques plantes, la tige a été sectionnée à nouveau, le 22 mai, immédiatement au-dessus du nœud le plus basal, alors inhibé. Toutes les plantes ont formé à nouveau un rameau floral axillaire.

Nous avons alors voulu augmenter la durée de la période d'inhibition. Mais nous savions que lorsque la tige florifère partiellement desséchée est sectionnée tardivement après maturation des siliques, les bourgeons de la base ne sont généralement plus capables de se développer.

Afin de maintenir ces axillaires dans l'état d'inhibition par corrélation pendant plusieurs mois tout en conservant la plante en vie, nous avons effectué des sectionnements répétés. La tige a été sectionnée successivement au-dessus du 8e nœud le 24 avril, puis au-dessus du 6e nœud le 22 mai, au-dessus du 4e nœud le 5 juin, au-dessus du 1er nœud enfin le 11 juillet.

Sur un total de 12 plantes observées en septembre, 10 avaient formé des rosettes végétatives. Aucune n'avait produit de rameau floral. Les six plantes conservées en photopériode de 18 h étaient toujours à l'état végétatif en mai 1963.

Sur un lot de neuf plantes, la tige florifère a été sectionnée au-dessus du 8e nœud le 22 mai, puis au-dessus du 4e nœud le 4 juillet. En septembre, six plantes avaient formé des tiges végétatives à entre-nœuds courts au niveau du 4e nœud, les trois autres ayant produit un rameau floral.

La dévernalisation des axillaires inférieurs qu'on observe dans cette série d'expériences ne peut être attribuée uniquement à l'action de températures élevées puisque, après chaque ablation, les bourgeons axillaires des nœuds supérieurs ayant subi la même température ont formé, le plus souvent, un rameau floral.

Les conditions du développement des bourgeons de la base ne paraissent différer de celles des autres axillaires que par un point essentiel : la plus longue durée d'inhibition par corrélation.

2. *Colza de printemps.* — La variété *Regina* se comporte dans les conditions normales de la culture en champ comme une variété annuelle de jour long. En serre chaude, la photopériode étant 18 ou 24 h, elle forme des ébauches florales visibles 15 jours à 3 semaines après le semis, à l'aisselle d'une feuille située généralement entre la 5e et la 9e.

En jour long, les bourgeons axillaires qui se sont développés à la suite de la décapitation de la tige florifère ont toujours formé des rameaux floraux, quelles que soient les conditions dans lesquelles elles ont été effectuées.

Les plantes élevées en jour court (8 h) depuis le semis sont demeurées végétatives pendant une période plus ou moins longue. Certaines ont produit des boutons floraux qui ont avorté après quelque temps. Sur 150 plantes semées le 3 mai, 38 n'avaient pas formé d'ébauches visibles le 4 septembre. Mais toutes les plantes qui ont été soumises ensuite à des photopériodes longues ont développé rapidement des boutons floraux normaux.

Il semble donc que chez cette variété de Colza qui ne présente aucun besoin de vernalisation, les photopériodes courtes permettent seulement le maintien temporaire à l'état végétatif.

Cependant, afin de connaître les potentialités des bourgeons axillaires inférieurs après une longue inhibition, nous avons réalisé l'expérience suivante. Sur un lot de plantes semées en photopériode de 8 h le 3 mai, la tige a été sectionnée au-dessus du 6e nœud le 11 juillet, puis au-dessus du 2e nœud le 4 septembre. Les axillaires inférieurs ont alors développé des tiges courtes végétatives. Sept plantes ont été soumises à l'action de photopériodes longues à partir du 6 novembre. En avril 1963, les tiges axillaires courtes étaient toujours végétatives. Les témoins dont la tige avait été sectionnée le 11 juillet, en jour long, au-dessus du 2e nœud, ont tous formé des rameaux floraux.

En conclusion, chez le Colza de printemps, l'action combinée des photopériodes courtes et de la dominance apicale a permis aux axillaires inférieurs d'acquérir l'aptitude à demeurer végétatifs en eupériode. Chez le Colza d'hiver, la dévernalisation des axillaires inférieurs peut être observée, même en jour long, à la suite d'une inhibition par corrélation d'une durée supérieure à 3 mois.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) P. CHOUARD, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 11, 1960, p. 191-238.
(2) E. CHROBOCZEK, *Agric. Exp. Sta., Cornell U.*, Mém. 154, 1934, p. 1-528.
(3) A. LANG et G. MELCHERS, *Z. Naturf.*, 26, 1947, p. 444-449.
(4) J. MARGARA, *Ann. Amél. Plantes I. N. R. A.*, 104, 1960, p. 361-471.
(5) F. V. OWEN, E. CARSNER et M. STOUT, *J. Agr. Res.*, 61, 1940, p. 101-104.
(6) O. PURVIS et F. GREGORY, *Ann. Bot.*, 16, 1952, p. 1-21.
(7) W. SCHWABE, *J. Exp. Bot.*, 6, 1955, p. 435-450.
(8) W. SCHWABE, *J. Exp. Bot.*, 8, 1957, p. 220-234.

(*Station centrale de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'action de la « rindite » sur l'évolution des acides organiques dans diverses parties du tubercule de Pomme de terre.* Note (*) de M. **Eugène Jolivet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le traitement à la « rindite » provoque d'abord, pendant une courte période, des changements très rapides des teneurs en acides organiques : baisse de l'acide citrique et accumulation de l'acide succinique ([1]), mais aussi une diminution très forte de l'acide malique et l'apparition de faibles quantités d'acide malonique; ensuite, la teneur en acide succinique redevient normale, tandis que celle en acide malique remonte et atteint une valeur nettement supérieure à l'initiale. Les variations des acides sont semblables dans les diverses parties étudiées.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré qu'en traitant des tubercules de pommes de terre en repos végétatif à la « rindite » ([2]), on constate après 9 à 12 jours de conservation à 12°C, à l'obscurité, une diminution nette de l'acide citrique, une légère augmentation de l'acide malique et surtout une accumulation de l'acide succinique. En raison de l'action particulière du mélange « rindite » qui, en quelques jours, fait cesser le repos végétatif et par conséquent, à température convenable, fait germer les tubercules, nous avons étudié l'évolution des acides organiques en fonction du temps suivant le traitement de façon à déterminer leurs changements respectifs avant et après cette germination forcée. D'autre part, étant donné l'hétérogénéité physiologique du tubercule, nous avons été amené à suivre le comportement de ces acides dans des zones biologiquement très différentes l'une de l'autre :

1° disques ellipsoïdaux de l'extrémité apicale où sont concentrés les yeux, contenant très peu de parenchyme et pesant chacun en moyenne 1 g;

2° parenchyme, exempt de peau, de la moitié apicale restante;

3° disques analogues aux précédents, mais découpés dans l'extrémité basale, sans yeux;

4° parenchyme, exempt de peau, de la moitié basale restante.

Les tubercules, variété Bintje, en repos végétatif, sont traités à la « rindite » le 26 octobre 1962 (pendant 64 h à 24°C), puis conservés à 20°C, à l'obscurité. Des prélèvements échelonnés des diverses zones sont faits pour analyses.

Les acides organiques sont déterminés par les techniques de chromatographie de partage sur gel de silice et d'échanges d'ions sur Dowex 1. Les acides séparés sont identifiés par chromatographie de partage sur papier. La révélation des acides est faite par le mélange vert de bromocrésol, bleu de bromophénol, permanganate de potassium, carbonate de sodium ([3]), qui a l'avantage de donner des teintes nettement différenciées avec les divers acides, dont une teinte verte immédiate avec de nombreux acides à double liaison (fumarique, aconitique, itaconique, shikimique).

En plus des techniques habituelles, l'acide malonique a été identifié par la coloration spécifique bleue qu'il donne avec le perchlorate de flavylium ([4]).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Acides en milliéquivalents pour 1 000 *g de matière fraîche.*

Zone du tubercule analysée.	Nature des acides étudiés.	Témoin non traité (*).	Traité « rindite ». Nombre de jours après la fin du traitement.					
			0.	2.	4.	8.	16.	32.
Disques sommet couronne (avec yeux).	Citrique......	75	74	52	50	53	55	44
	Malique......	13	12	7	7	17	17	25
	Succinique...	0,4	2,9	17	21	11	1	0,9
	Fumarique...	0,2	0,5	0,7	0,9	0,8	0,7	1,3
	Malonique....	Non décelable	Traces	0,7	1,5	2,7	2,3	2,7
Parenchyme couronne.	Citrique......	69	67	59	60	55	58	48
	Malique......	14	12	6	6	13	31	24
	Succinique....	0,5	0,8	6	13	11	0,9	0,8
	Fumarique...	0,3	0,2	0,5	0,6	0,5	0,7	0,8
	Malonique....	Non décelable	Non décelable	Traces	0,5	1,6	1,3	1,7
Parenchyme talon.	Citrique......	61	51	47	40	47	43	41
	Malique......	13	10	5,1	4,6	11	18	19
	Succinique...	0,3	0,3	4,5	11	9	0,7	0,6
	Fumarique...	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,4	0,6
	Malonique....	Non décelable	Non décelable	Non décelable	0,5	1,1	1	1,3
Disque base talon (sans yeux).	Citrique......	51	42	37	33	33	37	33
	Malique......	11	7	3,6	5,2	14	18	22
	Succinique....	0,5	1,7	13	18	13	0,8	0,8
	Fumarique...	0,2	0,3	0,7	0,4	0,4	0,5	0,3
	Malonique....	Non décelable	Non décelable	0,4	1	3	2,1	2,2

(*) Le témoin non traité, en repos végétatif, change très peu pendant la durée de l'expérience.

A. Il y a d'abord lieu d'observer la répartition des acides dans le tubercule en repos végétatif avant le traitement. La teneur en acide citrique est beaucoup plus élevée dans les disques apicaux, que dans les disques basaux. De même, le parenchyme de la couronne contient un peu plus d'acide citrique que celui du talon. Par contre, les concentrations des autres acides sont du même ordre de grandeur dans les quatre parties analysées.

B. Sous l'action du traitement à la « rindite » les acides évoluent de la même manière dans les zones étudiées.

a. La baisse de l'acide citrique est très rapide; elle a lieu dès les premiers jours suivant le traitement, alors que la germination n'a pas encore démarré.

Au bout de deux jours, la teneur en acide citrique a diminué de 30 % environ dans les disques apicaux et basaux, et de 15 à 20 % dans les parenchymes. Ensuite, la concentration en cet acide varie très peu, et ce n'est qu'au cours de la deuxième quinzaine suivant le traitement, au moment de la croissance des germes, qu'une deuxième baisse d'acide citrique se produit dans la couronne; on ne constate pas cette diminution dans le talon.

b. L'accumulation d'acide succinique est également très rapide, un maximum étant atteint dès les premiers jours suivant le traitement, plus élevé dans les disques apicaux et basaux que dans les parenchymes; puis, la teneur en cet acide diminue et au bout d'une quinzaine de jours, lors du départ de la germination, elle est devenue normale.

c. La concentration en acide malique subit une évolution contraire à celle de l'acide succinique. Elle décroît très fortement dès début du traitement (environ 50 à 60 % en deux jours), puis elle remonte, atteint et dépasse la teneur initiale. Dans notre Note préliminaire ([1]), nous n'avions pas mis en évidence cette variation de l'acide malique, car nous n'avions effectué qu'un seul prélèvement assez tard, 9 à 12 jours après le traitement, au moment où, nous le comprenons maintenant, la teneur en cet acide avait commencé à remonter. De la même façon, nous nous expliquons pourquoi le lot n° 3 ([1]), prélevé 18 jours après le traitement avait une teneur en acide citrique diminuée, une concentration en acide succinique faible, mais par contre une teneur en acide malique augmentée. Cette composition est d'ailleurs celle des tubercules ayant quelques mois de germination naturelle ([6]) de sorte qu'on constate que le traitement à la « rindite » entraîne, après diverses perturbations, une variation finale des acides organiques, beaucoup plus rapide, dans le même sens que celle déterminée par l'évolution normale du tubercule, lorsqu'il passe naturellement d'un état de repos végétatif à un état de germination nettement manifesté.

d. La concentration en acide fumarique, bien que restant toujours faible, est légèrement augmentée par le traitement.

e. L'acide malonique, qui n'est pas décelable dans le tubercule en repos végétatif non traité, apparaît dans le tubercule dès le début du traitement. La teneur en cet acide, cependant très petite, augmente avec le temps et elle est toujours plus élevée dans les disques, que dans les parenchymes. Dans notre précédent travail ([1]), nous avions bien décelé un acide sortant sur gel de silice au niveau de l'acide malonique, mais nous n'avions pu, faute de quantité et de réactif spécifique, préciser sa nature exacte. L'utilisation du perchlorate de flavylium ([4]) nous a permis de l'identifier.

Nous constatons l'existence de deux étapes bien distinctes dans l'évolution des acides organiques, après traitement à la « rindite ». D'abord, au cours d'une première période de non-germination, pendant laquelle le mélange « rindite » exerce son action, les teneurs en acide citrique et

en acide malique diminuent, tandis que s'accumule l'acide succinique, que l'acide fumarique s'élève légèrement et qu'il apparaît de l'acide malonique. Il y a lieu de noter que les acides dont la concentration diminue pendant cette première phase sont des acides dont la molécule contient de l'oxygène, en dehors de celui des groupements carboxyles (citrique, malique), tandis que les acides dont la teneur augmente concomitamment sont des acides plus réduits, dont la molécule, en dehors des groupements carboxyles, ne contient pas d'oxygène (succinique, fumarique, malonique). Il faut rapprocher de cette observation la conclusion de Mme Ginterova ([4]), qui, après une étude des différentes formes de vitamine C dans le tubercule de Pomme de terre traité à la chlorhydrine d'éthylène écrit : « la chlorhydrine d'éthylène affecte apparemment l'équilibre de quelques systèmes d'oxydoréduction importants dans la direction des formes réduites ».

Puis succède une seconde période de germination au cours de laquelle le mélange « rindite » volatil perd peu à peu son activité ; et c'est alors que la concentration en acide succinique (acide réduit), redevient peu à peu normale, tandis qu'augmente la teneur en acide malique (acide moins réduit).

(*) Séance du 8 juillet 1963.

([1]) E. Jolivet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2826.

([2]) La « rindite » est un mélange contenant 9 parties de chlorhydrine d'éthylène, 3 parties de dichloréthylène et 1 partie de tétrachlorure de carbone.

([3]) J. Páskòva et V. Munk, *Journal of Chromatography*, 4, 1960, p. 241.

([4]) K. Formanek et H. Höller, *Journal of Chromatography*, 2, 1959, p. 652.

([5]) A. Ginterova, *Biologia Plantarum*, 2, 1960, p. 19.

([6]) E. Jolivet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3208.

(*Station de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.*)

PHYTOPATHOLOGIE. — *Sur l'altération des chloroplastes du Séneçon vulgaire parasité par une Urédinale.* Note (*) de M. **Jean Orcival**, présentée par M. Roger Heim.

Les altérations provoquées dans les cellules des végétaux supérieurs par la présence d'un mycélium parasite en leur voisinage n'ont fait l'objet jusqu'à maintenant, que d'un nombre restreint d'études en Microscopie électronique ([1]).

Nos recherches ont porté sur les cellules du parenchyme cortical de la tige de *Senecio vulgaris* L. envahie par le mycélium de l'Urédinale *Puccinia terrieriana* Mayor ([2]), dont le stade écidien provoque d'importantes déformations caulinaires et foliaires. Dans la zone étudiée, le mycélium, intercellulaire, produit des suçoirs qui pénètrent dans les cellules, provoquant une lyse cytoplasmique, puis cessent d'être fonctionnels.

Les altérations les plus spectaculaires se situent au niveau des chloroplastes. Dans l'écorce saine, ces derniers sont des organites fusiformes, d'un vert clair, longs de 5 à 10 μ.

Dans les coupes ultrafines (fixation manganique à 1 %, inclusion dans l'araldite), on observe un système lamellaire classique, le développement du stroma et celui des granas étant liés à l'âge du plaste et à sa localisation dans les tissus. L'amidon existe ou fait défaut, suivant les conditions physiologiques (*fig.* 1).

Dans les tumeurs d'origine écidienne, on observe plusieurs types d'altérations :

— D'une part, plus précisément dans les cellules envahies par des suçoirs, l'altération s'exprime par la désorganisation de la membrane plastidiale, vésiculisée ou ayant même disparu, et le maintien intégral des structures internes dans le stroma dénudé; granas et tubules intergranaires, désormais au contact du cytoplasme, subsistent sans dislocation immédiate (*fig.* 2); ces éléments ne sont en général pas isolés, mais présentent souvent un aspect en « chaîne » à l'intérieur de la cellule, reliés par les feuillets intergranaires (*fig.* 3). A certains stades, où l'altération est plus sévère, les travées intergranaires sont découpées en un ou plusieurs endroits, tandis qu'à partir des granas, se détachent des paires de saccules formées de trois ou quatre feuillets, l'un interne, épais et deux autres externes, minces.

Cette disposition rappelle un peu celle des chloroplastes de Rhodophytes ou de Xanthophytes.

On remarque en outre une condensation de granules denses, rappelant des gouttelettes de caroténoïdes associées à des lipides.

On pourrait supposer qu'au cours de l'attaque parasitaire, la désorganisation lamellaire entraîne une démixtion des pigments, en particulier au niveau des caroténoïdes. Ce phénomène a été observé dans des plastes de mutants chlorophylliens [3]. Une vésiculisation du plaste est le terme de cette lyse (*fig.* 4).

Une altération différente consiste dans la disparition du système intergranaire, et le gonflement du stroma à l'intérieur de la membrane plastidiale tout d'abord intacte. Les saccules granaires subissent un gonflement interlamellaire, plus particulièrement au niveau des bords internes des doubles membranes formant les disques (*fig.* 5). C'est une altération profonde du système lamellaire pour les plastes adultes, tandis que pour les proplastes, il semble y avoir une inhibition dans la différenciation. La membrane plastidiale persiste ici, au moins jusqu'aux stades ultimes de la lyse. Elle apparaît toutefois très gonflée, tandis que le plaste se réduit à un amas vésiculaire (*fig.* 6 et 7).

Il faut noter que certaines altérations ont été déjà obtenues *in vitro*. Lors des opérations d'isolement de plastes, ceux-ci sont pelés dès les premiers fractionnements, quel que soit le matériel végétal employé, ce qui indique une fragilité particulière de la double enveloppe dans certaines conditions.

Certains corps, tels la digitonine ou l'atrazine produisent, sur des plastes isolés ou *in situ* des figures de gonflement très comparables à celles relevées dans les cellules parasitées. Des carences dans la nutrition minérale, en zinc en particulier, peuvent entraîner des altérations analogues [6]. La lyse a lieu suivant les mêmes modalités, quel qu'en soit l'agent.

Nous avons pu préciser quelques aspects des altérations parasitaires au niveau des infrastructures plastidiales. Ces éléments semblent très sensibles aux actions mécaniques et chimiques, sans que les altérations observées puissent être considérées comme spécifiques des unes ou des autres. Il conviendra de préciser la nature et le processus d'action des agents mis en jeu lors du parasitisme des Urédinales.

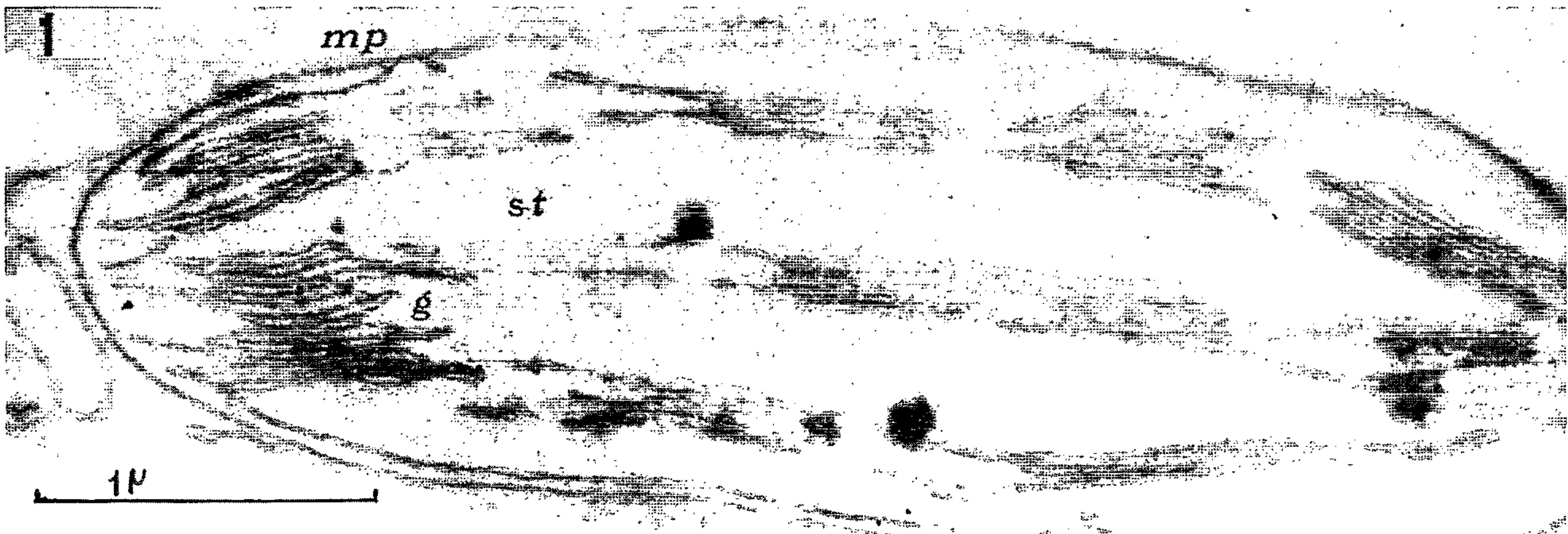
Explication des figures.

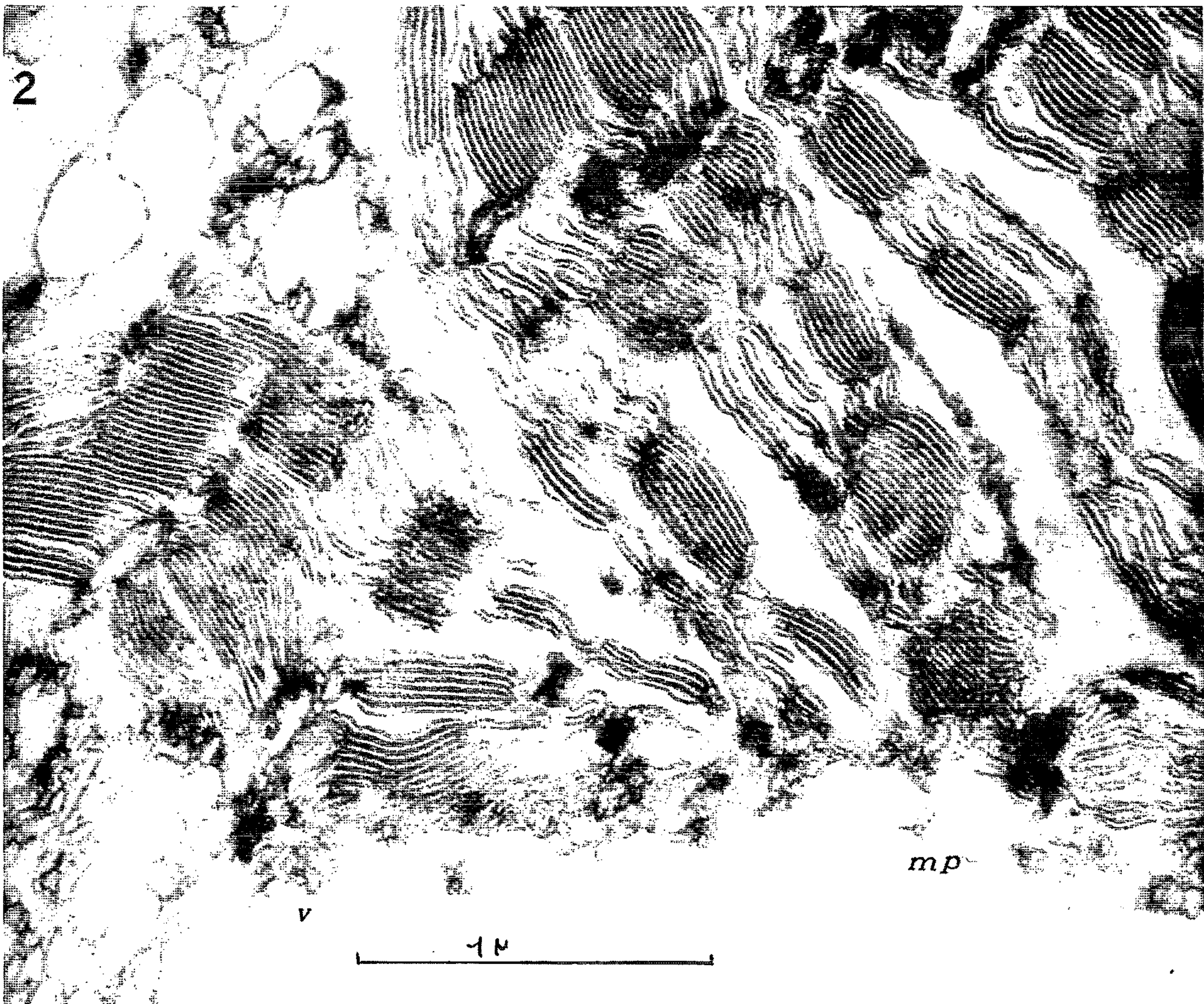
Fig. 1. — Jeune plaste du parenchyme cortical. Le stroma *St.* à l'intérieur duquel sont différenciés les granas *g.* est limité par une double membrane *Mp.*

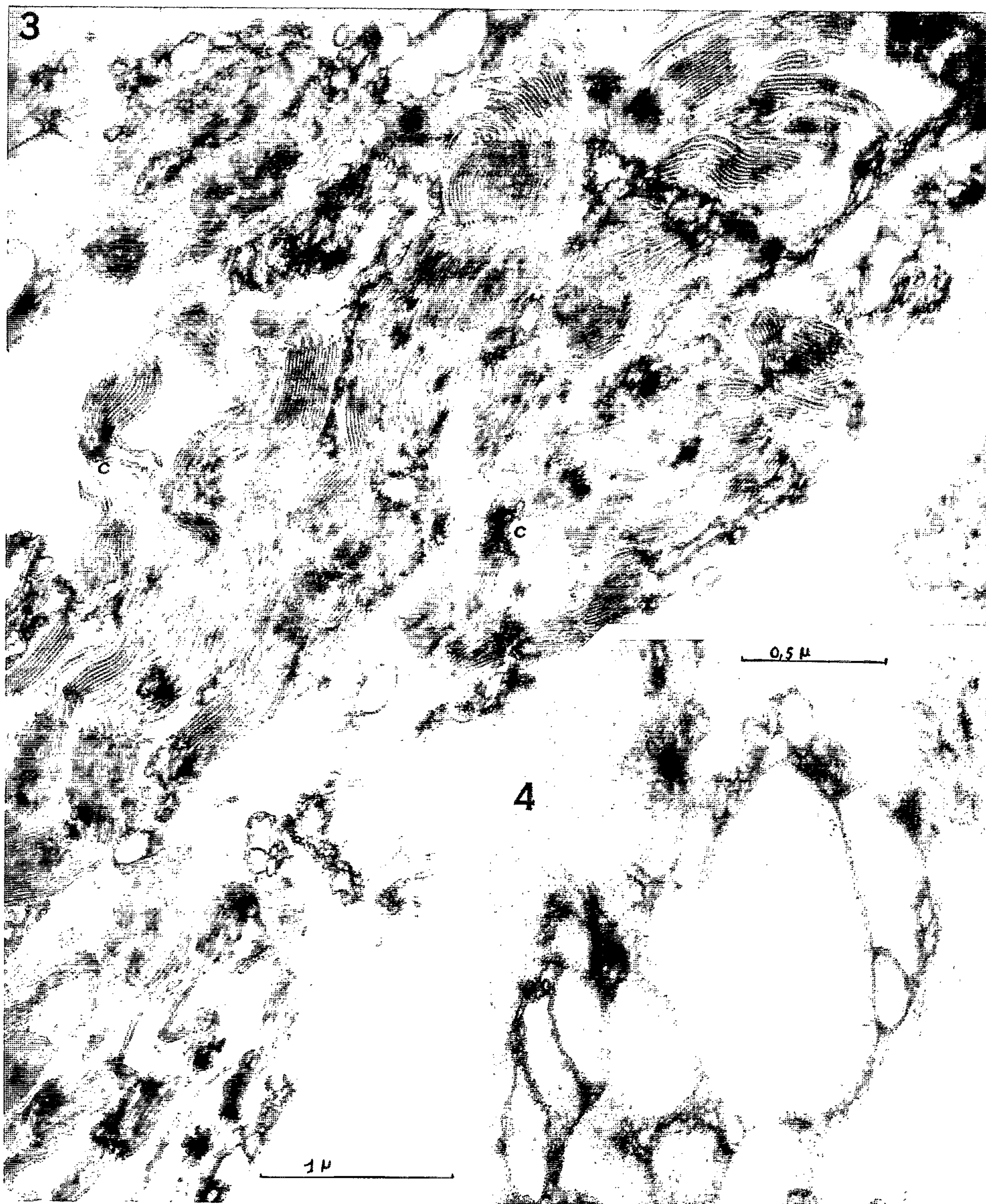
Fig. 2. — Plaste dans une cellule parasitée. La membrane plastidiale est presque entièrement vésiculée *V.*

Fig. 3. — Même type d'altération que dans le cliché précédent. Ensemble de plastes groupés en chaîne. On note la présence de gouttelettes de caroténoïdes *C.*

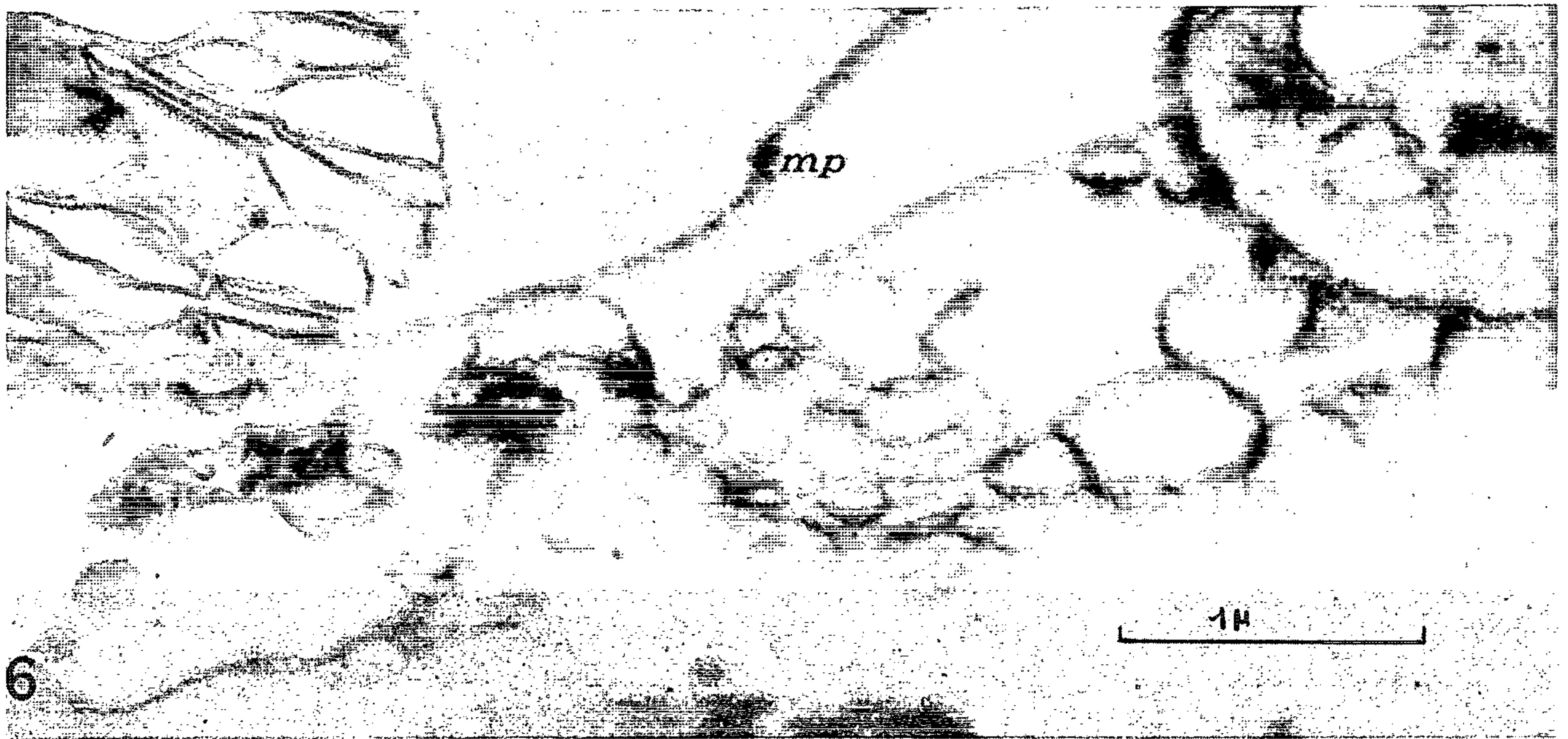
Fig. 4. — Terme ultime de l'altération. La structure plastidiale est vésiculée.


1
mp
st
g
1 μ


2
mp
v
1 μ


3
c
c
4
0,5 μ
1 μ


5
1μ
g


mp
1μ
6

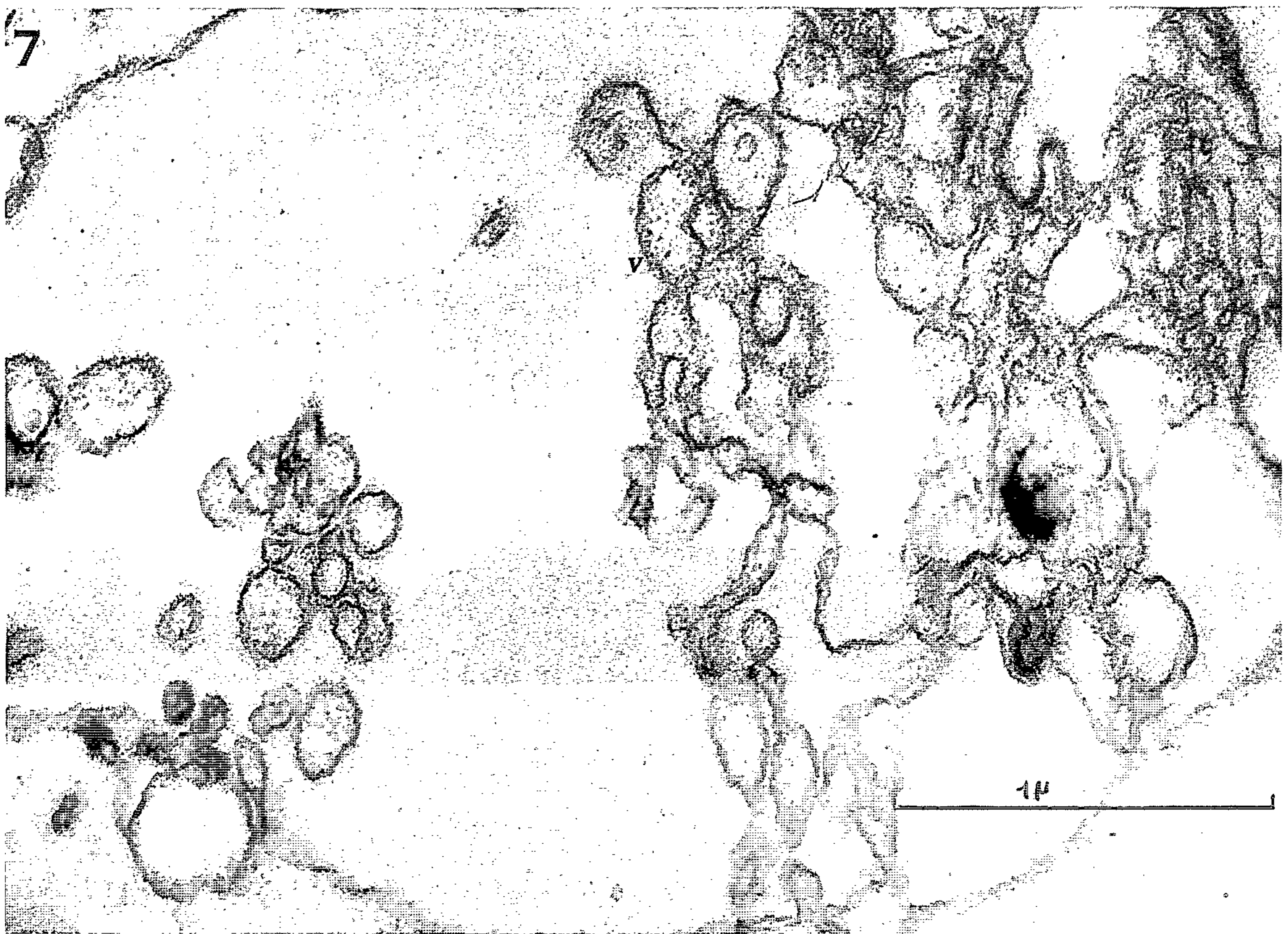

7
v
1μ

Fig. 5. — Altération par gonflement des structures lamellaires.

Fig. 6 et 7. — Termes ultimes de ce type d'altération; la membrane plastidiale persiste, tandis que les structures plastidiales internes sont réduites à un amas vésiculaire *V*.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) R. T. MOORE et J. H. MAC ALEAR, *Phytopath. Z.*, 42, 1961, p. 3.
(2) E. MAYOR, *Bull. Soc. Bot. Suisse*, 1, 1963.
(3) M. LEFORT, *Thèse Sc.*, Paris, 1958.
(4) W. WEHRMEYER, *Z. Naturforsch.*, 17, 1962, p. 1.
(5) T. E. WEIER, C. R. STOCKING, W. THOMSON et H. PREVER, *J. Ultrastruct. Res.*, 8, 1963, p. 1-122.
(6) W. THOMSON et T. E. WEIER, *Amer. J. Bot.*, 49, 1962, p. 10.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences, Orsay.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action féminisante de l' « ypérite azotée » sur le testicule de l'embryon de Poulet.* Note (*) de Mlle **Berthe Salzgeber**, présentée par M. Étienne Wolff.

Une substance radiomimétique, l' « ypérite azotée », en solution dans l'eau distillée, est déposée sur l'embryon de Poulet âgé de 3 jours ou 3 jours et demi; 15 embryons sur 28, autopsiés entre le 13e et le 20e jour de l'incubation, présentent des caractères d'intersexualité. Le testicule gauche est transformé en ovotestis. Les modifications des gonades sont comparables à celles qu'on obtient par les rayons X ou par injections d'hormone femelle. Mais les canaux de Müller ne sont jamais maintenus.

Des recherches antérieures ont montré que les rayons X, appliqués aux jeunes stades de la vie embryonnaire du Poulet, provoquent la stérilisation des gonades ♀ et ♂, et dans certaines conditions expérimentales, l'intersexualité des testicules et le maintien des conduits génitaux de l'embryon ♂ [E. Wolff et B. Salzgeber (1), B. Salzgeber (2)]. Une substance radiomimétique, l' « ypérite azotée », peut-elle, comme les rayons X, modifier le développement sexuel des embryons ♂ de Poulet ?

On sait que l'ypérite, administrée aux jeunes embryons, agit de manière élective sur le développement des ébauches de membre et certains des effets observés rappellent ceux qu'on obtient avec les rayons X. [B. Salzgeber (3)].

L' « ypérite azotée » ou « méthyl-bis-chloréthyl-amine », en solution dans l'eau distillée est déposée à l'aide d'une microseringue à injection sur l'embryon de Poulet âgé de 3 jours à 4 jours et demi. Les concentrations des solutions utilisées varient entre 3 et 5.10^{-4} M. Chaque embryon reçoit 0,6 à 2 μg de la substance toxique.

Les embryons sont autopsiés à un stade avancé du développement, entre 13 et 20 jours, à un âge où la différenciation sexuelle est nette. Les gonades prélevées sont soumises à un examen histologique.

Vingt huit embryons de sexe ♂ ont été sacrifiés. Dans la plupart des cas, les paires de testicules accusent une forte dissymétrie, la gonade droite est toujours de taille réduite; 15 embryons sur 28 sont intersexués. Les transformations affectent, dans la plupart des cas, la gonade gauche. Dans deux cas, ce sont les deux testicules qui sont affectés. La gonade gauche est un ovotestis, constitué d'un noyau testiculaire et d'un cortex ovarien qui contient des cordons de Pflüger fertiles ou stériles. Trois degrés d'altération ont été obtenus.

Dans les cas de féminisation les plus accentués (quatre cas), on observe un cortex épais revêtu d'un épithélium lobé. Entre ce cortex et la zone de tubes testiculaires qui occupent la partie centrale de la gonade, on distingue une série de lacunes plus ou moins étendues, de dimensions inégales. Des tubes testiculaires viennent s'aboucher dans ces cavités.

Dans les cas d'intersexualité les plus faibles (huit cas), une petite crête épithéliale persiste en certains endroits du testicule. Entre ces deux catégories d'intersexués, on observe des sujets qui possèdent des caractères intermédiaires. Le cortex est présent mais la zone de lacunes est peu développée, la partie testiculaire arrive ainsi au contact direct de la région corticale (trois cas).

Signalons que les modifications sont toujours localisées à une région de la glande génitale, les autres territoires présentent une structure testiculaire normale, en dépit du nombre réduit de gonocytes. Les cellules germinales sont en effet sensibles à l'action de l'ypérite azotée. Le cortex des gonades intersexuées contient quelques amas de gonocytes mais la plupart des cordons de Pflüger sont stériles. Ils sont constitués de noyaux somatiques d'aspect fusiforme.

Les transformations affectent les gonades seules, jamais les conduits génitaux, alors que chez la plupart des sujets ♂, soumis à l'action des rayons X, des tronçons ou des canaux de Müller entiers persistent.

Il est difficile d'interpréter ces phénomènes d'intersexualité, aussi bien dans le cas des expériences effectuées avec l'ypérite que dans le cas des expériences réalisées avec les rayons X. Les effets obtenus rappellent ceux qui sont produits par des injections d'hormone ♀ Ét. Wolff et A. Ginglinger ([4])] ou par greffe ovarienne [Ét. Wolff ([5])]. Mais l'intersexualité, comme dans le cas des rayons X, reste assez faible et n'affecte jamais le testicule entier.

On peut se demander par quel mécanisme intime l'ypérite et les rayons X agissent sur les cellules. On peut admettre qu'ils perturbent la sécrétion hormonale naturelle soit par inactivation d'un système enzymatique spécifique, soit par inhibition de la sécrétion de l'hormone ♂ élaborée par le testicule, soit par dénaturation de cette hormone.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) Ét. Wolff et B. Salzgeber, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 532-533.

(2) B. Salzgeber, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 91, 1957, p. 355-435.

(3) B. Salzgeber, *J. Embryol. exp. Morph.*, 11, 1963, p. 132-148.

(4) Ét. Wolff et A. Ginglinger, *Arch. d'Anat., d'Hist. et d'Emb.*, 20, 1935, p. 223-278.

(5) Ét. Wolff, *Arch. d'Anat. micr. et de Morph. exp.*, 36, 1949, p. 69-90.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

PHYSIOLOGIE. — *Étude de la fonction thyroïdienne du Rat privé de Bactéries (germ free).* Note (*) de Mlle **Andrée Desplaces**, MM. **Daniel Zagury** et **Edmond Sacquet**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le métabolisme des animaux « germ free » est souvent différent de celui des animaux normaux correspondants [Zagury et coll. ([1]), ([2])]. Dans quelles mesures le comportement des glandes endocrines des animaux « germ free » est-il différent des animaux conventionnels ? C'est ce que nous nous sommes proposés d'étudier. La présente Note décrit plus précisément la fonction thyroïdienne du Rat « germ free ». Nous avons choisi deux critères de mesure de cette fonction : le pourcentage de l'iode radioactif fixé par la thyroïde et le métabolisme basal. Nous avons ainsi comparé la fonction thyroïdienne du Rat « germ free » et du Rat dit conventionnel.

Les animaux proviennent de l'élevage du *Centre de sélection des animaux de laboratoire* de Gif-sur-Yvette. Ils sont les descendants de Rats « germ free » reçus du *Lobund Institute* en juin 1960 et maintenus à l'état « germ free » en utilisant la technique décrite par Reyniers ([3]). Les Rats normaux sont d'anciens animaux « germ free », de même souche, infectés expérimentalement; le développement d'une flore intestinale classique est obtenu chez ces animaux par l'absorption de fèces de Rats normaux. Dans chaque expérience, les deux groupes d'animaux de même origine sont mis dans des conditions identiques d'âge (adultes de 2 à 3 mois), de sexe, de poids et d'habitation; le groupement par cage de deux ou trois sujets a été chaque fois le même.

Étude de la fixation de l'iode radioactif. — Deux séries d'expériences ont été effectuées. Dans chaque série, les animaux ont suivi un régime alimentaire pauvre en iode avant l'expérience. Dans la première série, tous les animaux ont reçu un régime alimentaire contenant 0,43 mg de IK pour 100 g pendant 15 jours [Feldman ([4])]. Dans la deuxième série, les animaux ont suivi un régime moins riche en iode, contenant seulement 260 μg de IK pour 1000 g d'aliments et ne renfermant pas de poudre de foie, ceci pendant huit semaines à dater du sevrage. L'iode a été administré par voie sous-cutanée, sous forme de solution de INa, à la dose de 2 μCi par animal dans un volume de 1 ml, les Rats étant mis à la diète hydrique 12 h avant l'injection. Les thyroïdes ont été prélevées 20 h après l'injection et après exsanguination des animaux. La radioactivité des thyroïdes a été mesurée avec un compteur à scintillations, dont le mouvement propre est de l'ordre de 400 coups/mn. Les résultats des deux séries d'expériences sont consignés sur les deux tableaux suivants; il a été tenu compte dans nos calculs de la loi de décroissance de la radioactivité de l'iode.

TABLEAU I.

Animaux.	Nombre.	Pourcentage de ^{131}I fixe, $M \pm \sigma M$ (1).	t (2).	dl.	P.
Conventionnels	7	$3,17 \pm 0,40$	3,959	11	$<0,01$
« Germ free »	6	$1,64 \pm 0,11$			

TABLEAU II.

Animaux.	Nombre.	Pourcentage de ^{131}I fixe, $M \pm \sigma M$ (1).	t (2).	dl.	P.
Rats mâles conventionnels	5	$17,91 \pm 1,29$	2,820	8	$<0,02$
« germ free »	5	$13,19 \pm 1,07$			

(1) $M \pm \sigma M$: moyenne $\pm$ erreur type.
(2) t, test de signification de la différence de pourcentage d'iode fixé entre les deux catégories d'animaux.

L'étude de ces tableaux montre que dans les deux séries d'expériences les quantités d'iode fixées par les animaux « germ free » sont très significativement inférieures à celles des animaux témoins. Il faut remarquer les faibles valeurs absolues des quantités de ^{131}I, fixées dans la première expérience; elles s'expliquent par le fait que les animaux n'ont suivi un régime pauvre en iode que pendant deux semaines et leur thyroïde n'a pas montré une grande activité pour l'iode injectée. Dans la deuxième expérience, par contre, où les animaux ont suivi un régime plus pauvre en iode qui a duré huit semaines, l'absorption a été environ six fois plus forte.

Métabolisme basal. — Le métabolisme de base a été mesuré dans l'appareil de Bargeton (3). Le métabolisme de base a été calculé en cal/m²/h. Les résultats sont consignés au tableau III.

Métabolisme basal (Cal/m²/h) : $M \pm \sigma M$.

	Nombre de rats.	1er essai.	2e essai.	Homogénéité des essais.	
Conventionnels	5	$39,43 \pm 0,90$	$40,65 \pm 0,37$	$t = 1,256$; $dl = 8$	$P > 0,20$
« Germ free »	5	$32,04 \pm 1,29$	$33,14 \pm 0,81$	$t = 0,722$; $dl = 8$	$P > 0,40$
Signification de la différence entre les groupes		$t = 4,695$; $dl = 8$; $P < 0,01$	$t = 8,460$; $dl = 8$; $P < 0,001$		

L'analyse de ce tableau montre également que les animaux « germ free » ont un métabolisme de base significativement inférieur à celui des animaux conventionnels. La différence entre les deux lots est de l'ordre de 30 %.

Nous sommes donc autorisés à conclure que l'activité thyroïdienne de ces animaux « germ free » étudiée par l'absorption de l'iode radioactif et par la mesure du métabolisme de base est diminuée comparativement aux animaux conventionnels de manière hautement significative.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) ZAGURY, DESPLACES, SACQUET et GATHA, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 564.
(2) ZAGURY, DESPLACES, SACQUET et GATHA, *Presse Médicale*, 70, n° 19, 1962, p. 329.
(3) REYNIERS, *Annals of the New-York Academy of Sciences*, 78, 1959, p. 47-78.
(4) FELDMAN, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 327.
(5) D. BARGETON et C. KRUMM-HELLER, *J. Physiol.*, 41, 1949, p. 119-124.

PHYSIOLOGIE. — *Les stimulations réflexes et le cinéma. Applications.* « *Electronic Stimulations Reflex* ». Note (*) de Mme **André Champetier de Ribes** née **Henriette Lenoir** (1), transmise par M. Léon Binet.

Le principe des procédés ici proposé consiste à utiliser la combinaison de réflexes conditionnés bien choisis pour obtenir un nouveau conditionnement moteur respectant les limitations physiologiques de chaque individu.

De tels dispositifs présentent en particulier un intérêt direct dans la récupération fonctionnelle.

On peut représenter la situation d'un sujet exerçant une action, requérant un effort sur le monde extérieur et soumis à un certain nombre de stimulus de cet environnement qui expriment l'action qu'il exerce par le schéma suivant :

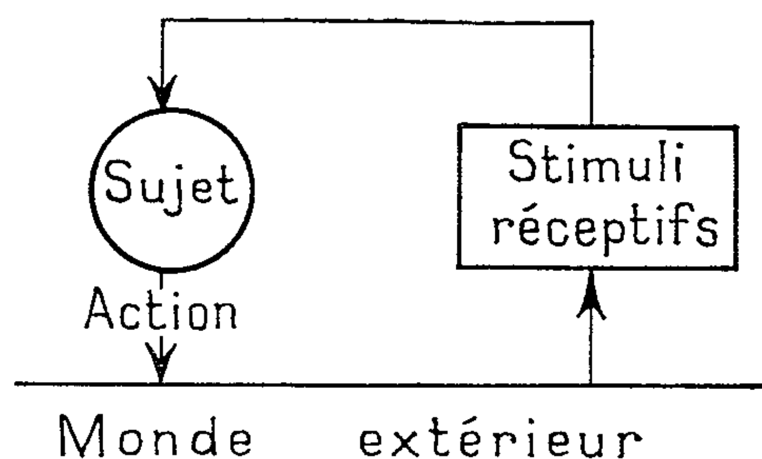


Fig. 1. — Boucle d'asservissement entre l'action de l'individu et les stimulus qu'il reçoit du monde extérieur, suite à cette réception.

Il est connu que les systèmes régulateurs de l'être biologique ont pour rôle d'intégrer les stimulus reçus à la suite de l'action exercée, en vue de réaliser un asservissement de cette action à la fin poursuivie, en d'autres termes, de façon telle que cette action s'ordonne en un « mouvement » cohérent et défini.

Nous savons que dans de nombreux cas de lésions physiologiques consécutives à des traumatismes, ce mécanisme d'intégration est détérioré bien que les stimulus soient correctement reçus et même perçus, et que par ailleurs, les organes moteurs puissent être en état physiologique correct.

L'intégration dans un schéma corporel moteur des stimulus et des actions n'est plus alors réalisée, c'est là un des buts essentiels de la rééducation de rétablir l'intégrité de ce circuit.

Le principe ici proposé revient à exploiter l'ensemble des canaux sensoriels disponibles et en bon état, dans la sensibilité de l'individu pour établir et conditionner des boucles supplémentaires de réaction du monde extérieur, assurant un « feed back » plus énergique, donc une intégration plus efficace et plus rapide.

En particulier, il est possible d'utiliser certains de ces canaux pour établir un programme de conditionnement auquel l'individu comparera le résultat de ses efforts.

La figure ci-dessous détaille les éléments de la chaîne d'asservissement (*fig.* 2).

On remarquera sur cette figure :

a. que plusieurs organes recevant des ordres d'un système programmateur (schéma corporel moteur) concourrent à l'élaboration d'un mouvement unitaire;

b. que plusieurs messages (tactiles, sensibilité musculaire, et autres) concourrent normalement de leur côté à réaliser la réaction d'asservissement d'un mouvement ordonné;

c. qu'il subsiste généralement un ensemble de canaux disponibles (visuels, auditifs, etc.), qui n'interviennent accessoirement ou pas du tout dans le mouvement.

Il s'agit donc techniquement d'appliquer aux canaux disponibles (*fig.* 2) des stimulus artificiels réalisés selon un programme exprimant une image « idéale » du but à atteindre dans son déroulement chronologique qui puisse être comparée et intégrée par le sujet avec les stimulus réels et faibles ou mal ordonnés, qu'il reçoit de son effort inadapté pour ajuster progressivement l'un sur l'autre les deux types de stimulus accomplissant ainsi l' « idéal » poursuivi.

Un tel schéma est général et ne préjuge rien sur la nature exacte des stimulus employés qui sont des cas d'espèce.

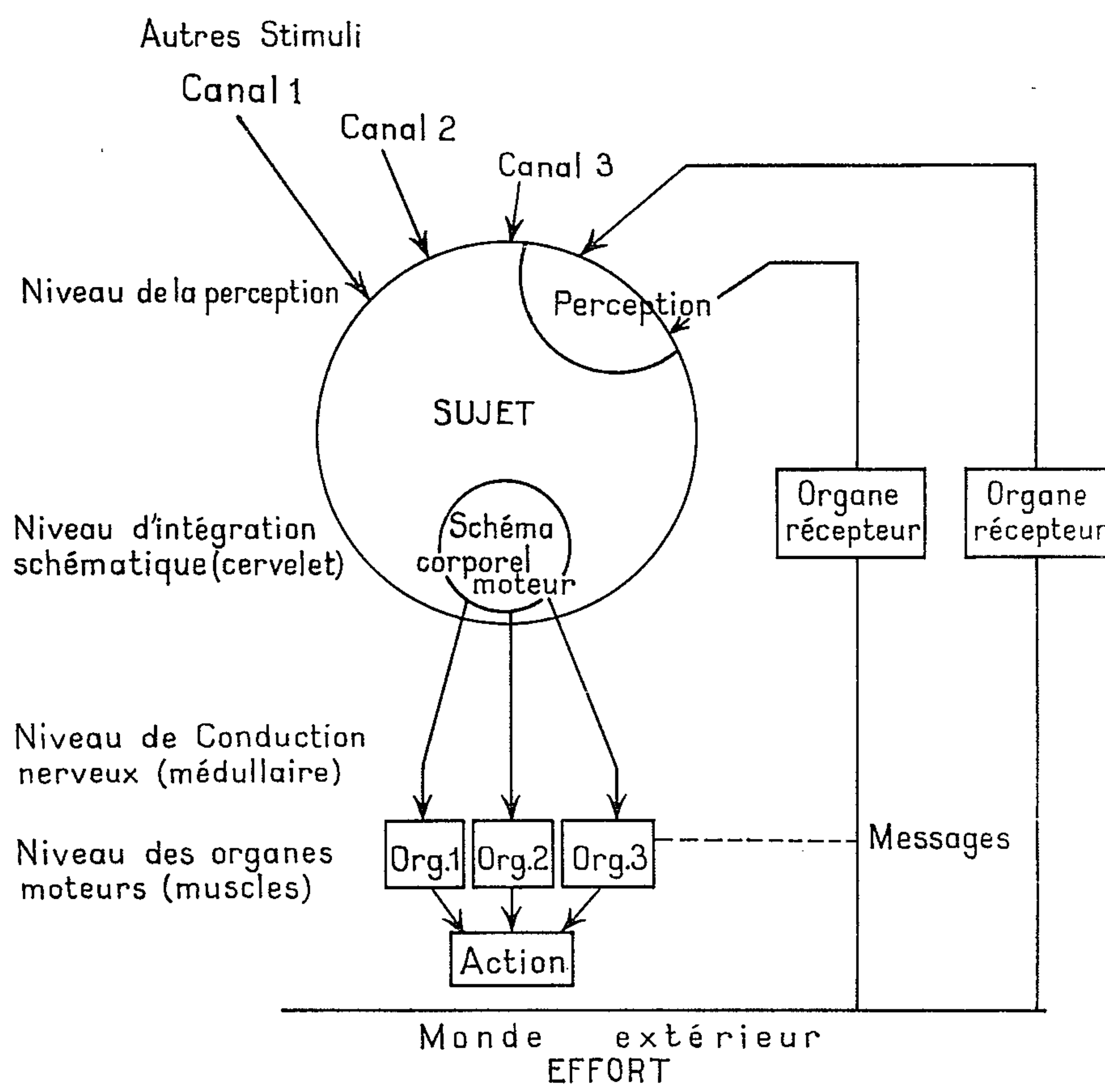


Fig. 2.

On notera qu'il est applicable, non seulement à la rééducation au sens strict, mais dans son principe, à toute éducation, à des mouvements moteurs ordonnés en une série chronologique.

En fait, le choix des différents stimulus sera fait par degrés d'importance décroissante.

Les stimulations les plus importantes devront agir comme représentation automatique rééduquant la mémoire du mouvement (programme).

Les stimulations environnantes, ou simplement secondaires, agiront comme excitantes à l'effort ou invitation au repos.

Le rythme de répétition et les variétés de degré d'excitabilité pourront agir physiologiquement sur le sujet.

Le nombre total de répétitions pourra également intervenir comme moyen de fixation.

En bref, nous proposons une méthode générale d'exploitation du schéma d'asservissement moteur et réactif au monde extérieur reposant sur l'utilisation des « canaux disponibles de la sensibilité ».

Sur ces canaux, sont proposées au sujet des séquences chronologiques de stimulus plaisants susceptibles de l'entraîner à acquérir une notion de rythme interne (conditionnement,

au premier degré de la sensibilité générale). Progressivement, une comparaison est établie entre ces stimulus « idéaux » qui fixent un but précis à l'individu et les stimulus originaires de ses propres efforts convenablement amplifiés.

Cette comparaison se traduit par un renforcement global de l'excitation en retour subi par l'individu et par conséquent, une amélioration progressive de l'intégration (conditionnement au deuxième degré à un accomplissement).

Un tel programme est général et s'applique à toute éducation ou rééducation de séquences motrices ordonnées dans le temps.

Pour obtenir ces effets, nous mettons le sujet, isolé dans une pièce insonorisée, puis projetons par un procédé cinématographique, sur un écran grand angle, une silhouette stylisée représentant un geste simple du mouvement à accomplir.

Les différents mouvements résultent de la décomposition d'un mouvement complet. En d'autres termes, le programme général se décompose en programmes partiels, de façon à respecter les conditions d'équilibre, de dynamique, de respiration, etc.

Si, par exemple, on veut obtenir un mouvement de la marche, on présentera au départ une silhouette stylisée représentant la position d'équilibre obligatoire pour permettre une marche correcte sans jamais exiger pour le sujet un programme trop ambitieux contre lequel il risque de manifester un blocage immédiat.

Vient ensuite la projection de chaque fraction du mouvement de la marche. On réduit alors le stimulus de représentation à un simple déplacement d'un spot lumineux, ceci, afin de ne pas compliquer les réflexes par des facteurs psychiques superflus apportés par la représentation complexe d'une silhouette, même stylisée.

La nécessité d'employer un écran grand angle est motivée par le fait que le sujet, placé au centre de la pièce, devra, pour accomplir ses mouvements de marche, se déplacer, soit au centre vers l'avant, soit, en se retournant dans un angle quelconque vers la droite ou vers la gauche.

Le déplacement du point lumineux sur l'écran doit se faire plus ou moins vite selon la rapidité des temps de réaction du sujet.

Selon le principe de renforcement des stimulus concomitants énoncés plus haut, l'intensité lumineuse de ce spot varie également selon la mobilisation d'effort moteur que l'on doit apporter à réaliser certains mouvements et doit pouvoir s'atténuer quand le mouvement va vers son achèvement.

Un facteur important, en dehors des facteurs réflexes, intervient, c'est la respiration.

En effet, étant donné qu'il s'agit de mouvements, ceux-ci pourraient être contrariés par le simple fait d'une mauvaise harmonie entre la concentration dans l'effort et la respiration.

Pour réaliser cette harmonie, nous mettons sur le fond de la projection des dessins abstraits dont les modifications périodiques synchronisent respiration et mouvement.

Enfin, un stimulus sonore s'ajoute aux canaux de stimulation visuelle précédente en s'harmonisant avec chaque fraction de mouvement. Le son doit être diffus de façon que le sujet n'ait aucune sollicitation vers une direction particulière.

Un témoin, dont le sujet ignore la présence peut à tout moment provoquer une réaction d'arrêt.

Le système ainsi décrit est aussi bien applicable à des sujets à rééduquer (après fracture, par exemple), qu'à éduquer. Il intéresse tout ce qui a le mouvement pour base; nous prévoyons son application :

— à tous les mouvements de rééducation post-traumatique;
— à la rééducation motrice;
— à l'éducation de la gymnastique de l'accouchement sans douleur;
— aux gestes de réanimation ;
etc...

Mais, cette technique générale est également applicable aux stimulations en psychiatrie, par exemple, en faisant appel au développement de la sensibilité réflexe ou, tout simplement, en permettant à certains sujets d'éduquer leurs réflexes contre diverses agressivités physiques (bruits, éclairage, etc) pouvant devenir nocives à certains.

Fait de stimulations bien dosées, le système peut aider certains instables à éduquer de façon harmonieuse leur concentration psychique.

Dans le domaine de la psychotechnique, ce principe peut être utilisé à la réalisation d'un « test » (pour les conducteurs de voiture, par exemple).

Quant au stimulus sonore, il doit simultanément présenter un caractère rythmique associé aux mouvements à réaliser et synchronisable sur eux, et par ailleurs, représenter une structure sonore à la fois suffisamment originale et suffisamment séduisante pour attirer, retenir et fixer l'intérêt du sujet.

Ces conditions impliquent la construction de bandes sonores selon les techniques voisines de celles des musiques concrètes.

Dans la programmation de ces bandes sonores, comme d'ailleurs dans l'établissement des variations de stimulus visuels ou autres, une grande attention doit être portée au rythme naturel de l'être physiologique, en particulier au rythme de la marche, des pulsations cardiaques, de la respiration, etc.

P. S. — M. A. Moles a collaboré à la rédaction de la première partie, principalement pour les schémas.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 14.087 déposé le 23 mai 1960, ouvert à la demande de l'auteur le 27 mai 1963.

PHYSIOLOGIE. — *Méthode d'enregistrement de la mesure de l'indice chronologique vestibulaire.* Note (*) de Mme **Violette Edel** (+), MM. **Jean-Claude Lafon** et **Claude Dupuis**, transmise par M. Georges Mouriquand.

A partir d'un enregistrement optique du déplacement de la tête on peut relever sur un film la forme du mouvement chronaxique. Cette méthode fait de la mesure de l'indice chronologique vestibulaire une exploration expérimentale et clinique objective.

De nombreux travaux expérimentaux ont montré l'intérêt de la mesure de l'indice chronologique vestibulaire, I. C. V., (L. Lapicque) ou chronaxie vestibulaire (G. Bourguignon), en particulier ceux qui ont été effectués par G. Mouriquand avec la collaboration de Mme V. Edel.

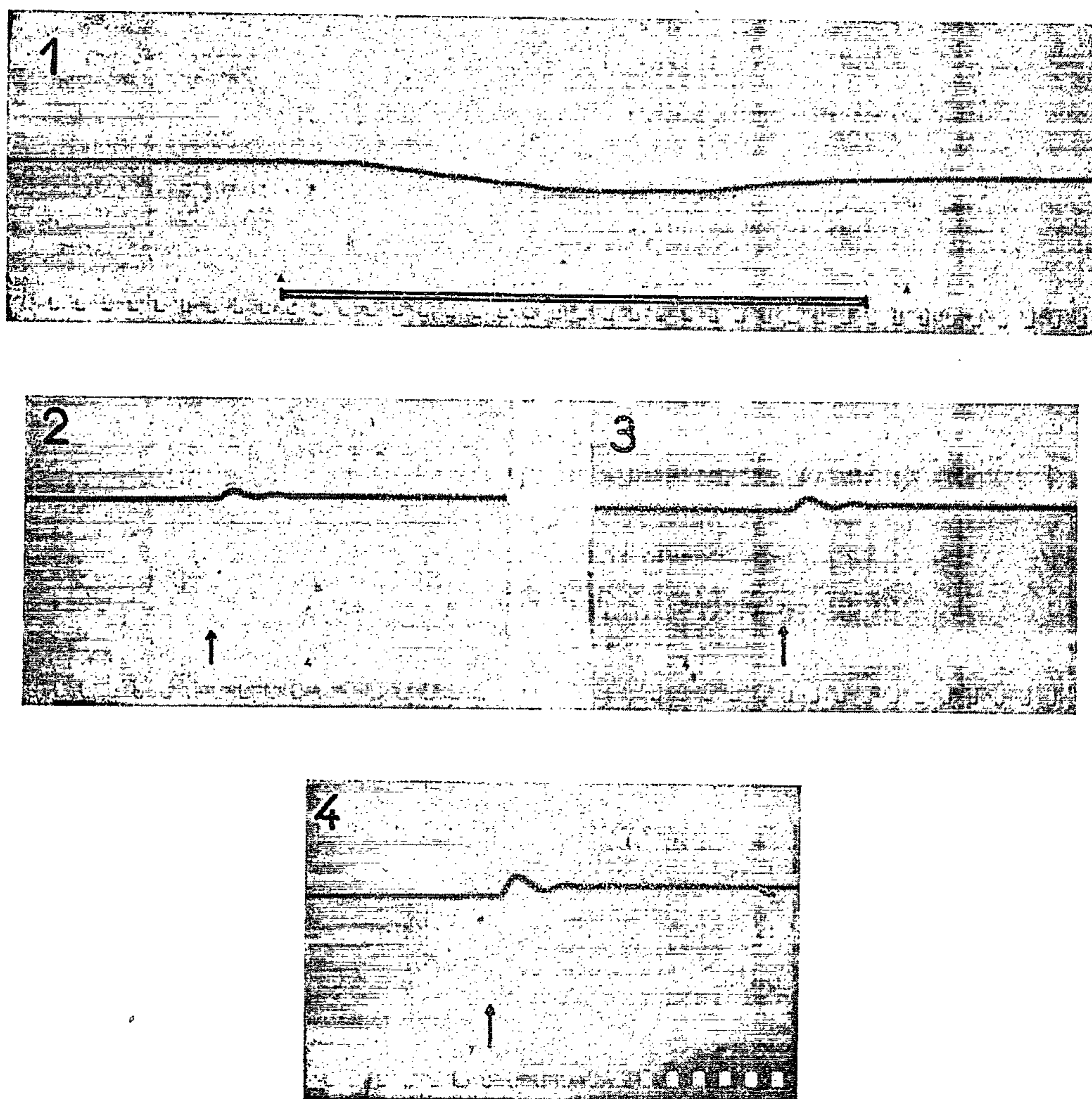
La mesure de l'I. C. V. permet en effet de connaître la variation d'excitabilité d'un système plurisynaptique donc d'avoir un aperçu du fonctionnement du système nerveux. La baisse de l'indice apparaît tout particulièrement au cours des aggressions et des chocs qu'ils soient toxiques [1], nociceptifs [2] ou carentiels [3]. On peut expérimentalement arriver à déceler des dystrophies inapparentes et dans les carences vitaminées, un stade précarentiel où la baisse de l'I. C. V. est le seul symptôme. La surveillance de l'I. C. V. permet de suivre l'évolution, la récupération après un choc étant toujours plus longue que les signes cliniques permettent de le penser.

Malheureusement cette mesure présente de grandes difficultés techniques, l'inclinaison de la tête du côté excité est difficile à déceler et exige de l'opérateur un long entraînement tant le déplacement est minime. Aussi les résultats ont-ils toujours été discutés avec raison étant donné la subjectivité de la méthode. Nous avons pensé qu'une mesure objective permettrait, en confirmant la valeur de la méthode, de valider les résultats obtenus antérieurement et d'appliquer la mesure de l'I. C. V. à de nombreuses expérimentations telle l'action du bruit sur le système nerveux [4].

Technique d'examen. — Nous avons utilisé une méthode d'enregistrement optique du déplacement de la tête.

Sur le casque porte-électrode appliqué sur la tête de l'animal ou de l'homme, on a fixé un support de lampe, tige métallique fine terminée par une ampoule de la taille d'un grain de riz. La longueur de la tige (8 cm pour le pigeon qui nous a servi de sujet d'expérience dans les enregistrements présentés) amplifie de façon appréciable le déplacement, l'angle de rotation restant le même. Une caméra à déroulement continu filme les déplacements de l'ampoule alimentée par une pile de 3,5 V.

La recherche de la rhéobase peut être effectuée à la vue étant donné la durée relativement longue du déplacement et l'amplification du mouvement. Le premier enregistrement montre ce déplacement filmé par la caméra.



Enregistrement d'un spot par une caméra à déroulement continu.

1. Recherche de la rhéobase; trait inférieur : durée de l'excitation.
2. Réponse chronaxique au seuil.
3. Réponse au-dessus du seuil.
4. L'excitation est plus importante, on remarque nettement l'allure d'une oscillation amortie de la réponse.

La mesure de l'I. C. V. avec des temps chronaxiques régulièrement croissants jusqu'à ce que le déplacement soit nettement visible, est rapide puisqu'il n'est pas besoin de répéter les mesures pour obtenir la certitude qu'il ne s'agit ni d'une erreur d'interprétation ni d'un artéfact.

La figure montre trois aspects de la réponse chronaxique avec des temps croissants de 1 σ. En (2) on obtient le seuil, en (3) la réponse est

un peu plus importante, en (4) le détail des mouvements complexes est nettement visible. En effet le déplacement de la tête n'est pas un simple mouvement latéral comme on pouvait le penser, mais il a la forme d'une oscillation amortie, l'axe de stabilité se déplaçant légèrement du côté excité. On distingue sur (4) trois oscillations plus difficiles à voir en (2) et (3). Le mouvement en (2) est suffisamment net pour pouvoir affirmer qu'on se trouve au seuil, le mouvement en (4) confirme qu'il ne s'agit pas d'un artéfact mais d'une réaction spécifique.

Conclusion. — L'enregistrement optique que nous avons réalisé permet une mesure objective de l'indice chronologique vestibulaire donnant à cette méthode d'exploration de l'excitabilité d'un système réflexe une valeur expérimentale certaine. Il est peu probable que la variation d'excitabilité décelée par cette mesure provienne de modifications du récepteur vestibulaire. Si les valeurs obtenues sont effectivement perturbées dans des atteintes de l'appareil de l'équilibration; dans le mongolisme où les chiffres de l'I. C. V. sont très élevés, le vestibule est intact. De même dans le choc par piqûre ([4]) ou l'effort sportif ([5]) il n'y a aucune raison de penser que les modifications de l'I. C. V. soient imputables à l'organe périphérique. Les variations obtenues expérimentalement proviennent donc soit d'un changement de la chronaxie neuromusculaire des muscles du cou, soit plus vraisemblablement de modifications d'excitabilité d'ordre neuronal qui ne peuvent être facilement mesurées que par cette méthode.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

([1]) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, nos 5 et 6, 1949.

([2]) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Presse médicale*, n° 66, 8 novembre 1947, p. 757-759.

([3]) G. Mouriquand, *La Ricerca Scientifica*, 23e année, n° 4, 1953, p. 27.

([4]) G. Mouriquand, J. C. Lafon, V. Edel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 604.

([5]) G. Mouriquand, *Presse médicale*, 61e année, n° 78, 5 décembre 1953, p. 1593-1594.

ENDOCRINOLOGIE. — *Mise en évidence chez le Chien d'un effet hypoglycémiant de la vasopressine après ablation de l'hypophyse ou des surrénales.* Note (*) de MM. **Antoine Baïsset, Lac Dang Tran** et **Paul Montastruc**, transmise par M. Henri Hermann.

Les extraits totaux de post-hypophyse et les peptides neurohypophysaires élèvent la glycémie; cet effet a été rapporté à une augmentation de la glycogénolyse hépatique. *In vitro*, par contre, la vasopressine exerce sur l'utilisation tissulaire du glucose ([1]) et sur la pénétration de l'eau dans les mitochondries ([2]) des effets de même sens que l'insuline. Pour expliquer cette opposition entre les actions *in vitro* et *in toto*, de la vasopressine, nous avons analysé l'effet de l'hormone neurophypophysaire sur l'équilibre glycémique du Chien, normal ou privé de divers systèmes endocriniens.

Au cours de ces expériences la glycémie était évaluée par la technique de Somogyi, heure par heure durant les 6 h qui suivaient l'administration sous-cutanée de vasopressine ([3]) à des doses comprises entre 200 milliunités et 10 unités. Les chiens étudiés d'un poids compris entre 10 et 32 kg étaient normaux, pancréatectomisés, surrénalectomisés, splanchnicectomisés ou bien à la fois hypophysectomisés et pancréatectomisés à la façon des chiens de Houssay.

Les résultats essentiels de chaque type d'expérience répété trois fois sont résumés sur la figure.

Chez le chien normal l'administration de 10 unités de vasopressine provoque constamment une légère hyperglycémie qui dure en moyenne 2 h (graphique A).

Nous avons constaté, en outre, que l'injection de cette dose d'hormone antidiurétique renforçait l'effet hypoglycémiant de l'insuline ordinaire (5 unités); cet effet n'est pas rapporté sur le graphique.

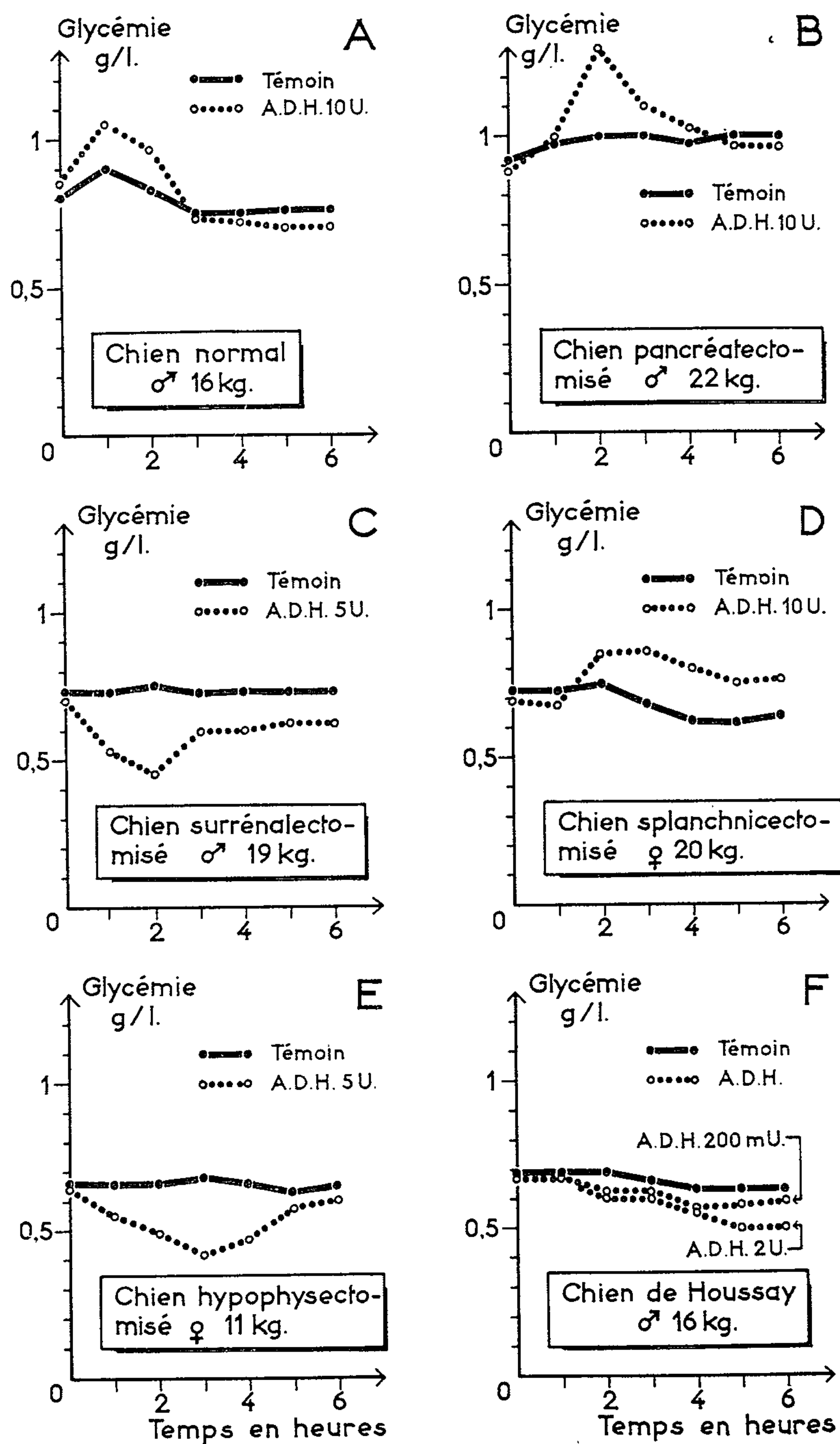
Chez le chien pancréatectomisé équilibré par l'insuline, l'administration de 10 unités de vasopressine augmente la glycémie durant 4 à 5 h. De 0,90 g/l la glycémie s'élève à 1,30 g/l et demeure supérieure à 1 g/l durant 5 h comme chez l'animal normal (graphique B).

Nous avons constaté, en outre, que la vasopressine renforçait l'effet hypoglycémiant de l'insuline; cet effet n'est pas rapporté sur le graphique.

Chez le chien surrénalectomisé, maintenu par l'acétate de cortisone à la dose de 25 mg par mois, l'administration de 10 unités de vasopressine détermine constamment une hypoglycémie franche qui dure 3 h et qui est identique à l'hypoglycémie provoquée par 3 unités d'insuline ordinaire (graphique C).

L'administration conjointe d'hormone antidiurétique et d'insuline exagère l'hypoglycémie insulinique qui peut devenir irréversible.

Ainsi, la vasopressine, hyperglycémiante chez l'animal normal, est hypoglycémiante chez le surrénalectomisé. Cette inversion d'effet sur la glycémie doit être imputé à la suppression du cortex surrénal, car la vaso-



Effet de la vasopressine sur la glycémie du Chien normal, dépancréaté, surrénalectomisé, splanchnicectomisé, hypophysectomisé ou à la fois privé d'hypophyse et de pancréas.

pressine conserve son effet hyperglycémiant chez l'animal dont les nerfs splanchniques sont sectionnés (graphique D).

Chez le chien hypophysectomisé, l'administration d'une dose d'hormone antidiurétique inférieure aux doses précédemment utilisées détermine une nette hypoglycémie, plus durable que chez le chien surrénalectomisé puisqu'elle se prolonge durant 5 h (graphique E). Nous avons constaté que chez l'animal hypophysectomisé, la vasopressine potentialise l'hypoglycémie insulinique.

Enfin chez le chien de Houssay, hypophysectomisé et pancréatectomisé dont on connaît l'hypersensibilité à l'insuline, de petites doses de vasopressine exagèrent la tendance spontanée à l'hypoglycémie de cet animal en période de jeûne (graphique F). A des doses égales ou supérieures à 200 milliunités, la vasopressine exerce une action hypoglycémiante.

En définitive, la vasopressine élève la glycémie de l'animal normal, dépancréaté ou privé de son innervation splanchnique. Par contre, elle se montre hypoglycémiante chez le chien surrénalectomisé, hypophysectomisé ou à la fois privé d'hypophyse et de pancréas (chien de Houssay).

Dans ces diverses conditions expérimentales, privant l'animal d'un des éléments du système hyperglycémiant anté-hyphophyse-cortex surrénal, l'hormone neurohypophysaire agit sur le glucose sanguin dans le même sens que l'insuline.

Ces observations *in vivo* s'accordent avec les effets de l'hormone *in vitro*. L'effet hyperglycémiant de la vasopressine chez l'animal intact paraît donc relever d'une libération de corticotrophine et d une sécrétion consécutive de glucocorticoïdes; la vasopressine exogène se comporterait comme un facteur de libération de corticotrophine au même titre que divers peptides simples. L'action hypoglycémiante traduit, par contre, l'effet périphérique de la molécule de vasopressine qui se manifeste librement en l'absence du relais hypophysaire; l'action périphérique de la vasopressine rend compte de la potentialisation de l'action de l'insuline.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) J. A. PITTMAN, BR. BOSHELL, B. A. WILLIAMS, D. HAMMER et D. HILL, *Biochemical-Biophysical*, Research Communications (New-York), 6, 1961, 23 octobre, p. 29-32.

(2) A. L. LEHNINGER et D. NEUBERT, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 47, 1961, p. 1929-1936.

(3) Vasopressine « Ferring » chromatographiquement pure.

(*Laboratoires de Physiologie,*
Physiologie appliquée et Pharmacologie
de la Faculté de Médecine de Toulouse.)

BIOLOGIE. — *Première étude approfondie du système nerveux abdominal chez les Hémynoptères parasites* Ichneumonidæ. Note (*) de Mlle **Nagat Shaumar**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Sur le conseil de M. J.-F. Aubert (1), nous avons entrepris l'étude détaillée du système nerveux abdominal des *Ichneumonidæ Pimplinæ*, car aucune étude antérieure n'avait encore été consacrée à ce sujet. Seules les recherches de Boulangé (1924) (2) nous renseignaient sur l'innervation du système génital des *Tenthredinidæ* mâles, tandis que celles très récentes de Ruttner (1961) (3) nous donnent des précisions sur l'anatomie du système nerveux abdominal de l'Abeille.

Une cinquantaine de microdissections effectuées à l'aide d'instruments appropriés ont démontré que la répartition des nerfs abdominaux est sensiblement différente chez les *Ichneumonidæ Pimplinæ*, de ce qu'on connaissait des autres Hyménoptères. En outre, il existe des différences entre les diverses espèces étudiées (*Pimpla contemplator* Müll., *P. instigator* F., *P. spuria* Grav., *Itoplectis maculator* F. et *Apechthis compunctor* L.), mais il ne nous est guère possible de les exposer ici.

Pour l'instant, nous nous contenterons de figurer schématiquement, et d'énumérer dans l'ordre antéro-postérieur, les nerfs issus du dernier ganglion, tels qu'ils s'observent chez *Pimpla instigator* F. L'étude détaillée de ces nerfs fera l'objet d'un travail ultérieur plus approfondi.

Pour la désignation des pièces génitales, dont la nomenclature est si controversée, nous adopterons les termes utilisés par Tuxen (1956) (4), et les tergites seront numérotés selon le système des biologistes qui sous-entendent le passage du tergite I dans le thorax sous forme de segment médiaire (ce dont les systématiciens ne tiennent pas compte). En outre, les nerfs seront désignés par des lettres, initiales des organes qu'ils innervent, et non par des chiffres, pour éviter les homologies douteuses avec les numérotations des autres auteurs.

A. Mâle : trois paires de nerfs :

1. Le premier nerf (VIII) partant du dernier ganglion chez le mâle, innerve le VIIIe *segment* abdominal. Il se divise en deux branches, dont l'une gagne le tergite, l'autre le sternite : ce nerf correspond donc au nerf N VIII de Boulangé chez les *Tenthredinidæ*.

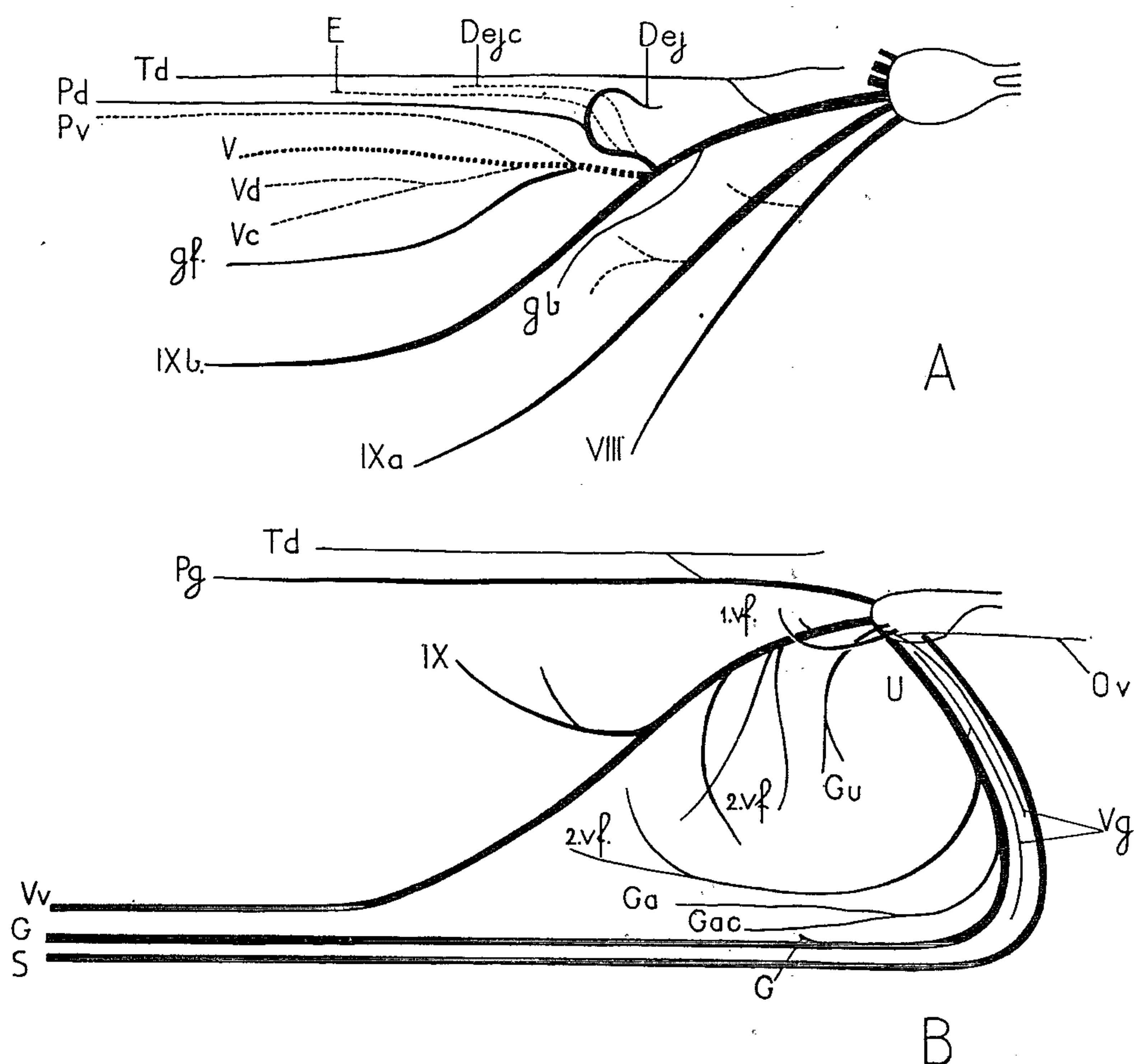
2. Le deuxième nerf (IX *a*) se divise comme le premier, en deux branches, innervant l'une le tergite du IXe *segment*, l'autre le sternite. Il s'agit des nerfs N 1 et N 2 de Boulangé.

3. Le troisième et dernier nerf, le plus postérieur, qui assure l'innervation des *tergites* IX *et* X (ce dernier comprenant toutes les pièces génitales), est ramifié en plusieurs branches :

a. un premier filament dorsal passe entre les glandes accessoires, et innerve le *tube digestif* (Td);

b. plus loin, un autre élément se rend à la *gonobase*, gb [d'après Tuxen, ou *lamina annularis* de Snodgrass ([5])];

c. le nerf se divise encore en trois branches, dont l'antérieure gagne la partie postérieure du IXe *tergite* (IX *b*);



Représentation schématique des derniers nerfs abdominaux chez *Pimpla instigator* F. — A. Vue dorsale chez le mâle, où les filaments ventraux sont représentés en pointillé : VIII, innervation du VIIIe segment; IX *a* et IX *b*, du IXe segment; gb, de la gonobase; gf, du gonoforceps; V, de la volsella; Vc, du cuspis; Vd, du digitus; Pv et Pd, de la valve du pénis (ventrale et dorsale); E, de l'endophallus; Dejc, du canal éjaculateur commun; Dej, du canal éjaculateur; Td, du tube digestif. — B. Chez la femelle, vue latérale des nerfs : S, du stylet; 1. vf, du premier valvifer; Vg, du vagin; Ov, de l'oviducte; Gu, des glandes utérines; G, du gorgeret; Ga, de la glande alcaline; Gac, de la glande acide; 2. vf, du deuxième valvifer; IX, du IXe tergite; Vv, des valves; Td, du tube digestif; Pg, des pygostyles.

d. la branche médiane, ventrale, se subdivise elle-même en cinq nouveaux filaments qui innervent l'armature génitale : gf gagne le *gonoforceps* (ou basiparamère); Vc se rend au *cuspis* de la volsella; Vd au *digitus* de la volsella; et V innerve la partie la plus sclérifiée de la *volsella*; enfin, Pv pénètre ventralement dans la *valve du pénis*;

e. la dernière branche du nerf, soit Dej (nerf NG de Boulangé) est essentiellement dorsale : elle contourne les glandes accessoires et remonte le long du *canal éjaculateur.* Une ramification dorsale (Pd) innerve la partie dorsale du *pénis*, tandis que deux filaments ventraux gagnent l'*endophallus* (E) et le *ductus ejaculatorius communis* (Dejc).

B. Femelle : sept paires de nerfs :

1. Le premier des sept nerfs observés chez les femelles, se rend au *style* de la tarière qu'il innerve exclusivement (S).

2. Le second se rend au *premier valvifer* (1. vf).

3. Le troisième est un petit filament qui se divise en deux branches innervant le *vagin* (Vg) et l'*oviducte* (Ov).

4. Le quatrième nerf gagne les *glandes utérines* (Gu).

5. Le plus important, le cinquième, se divise en quatre branches qui se rendent successivement :

a. au *vagin* (Vg);

b. au *gorgeret* (G);

c. aux *glandes alcaline* (Ga) et *acide* (Gac);

d. enfin au *deuxième valvifer* (2. vf).

6. Le sixième nerf, presque aussi important que le précédent, envoie des ramifications réparties en trois branches qui innervent :

a. le *deuxième valvifer* (2. vf);

b. le *tergite* IX (IX);

c. et pénètre jusque dans les *valves* (Vv).

7. Enfin, le septième et dernier nerf se divise en deux filaments qui se rendent, l'un au *tube digestif* (Td), l'autre au *pygostyle* (Pg).

Conclusions. — L'étude anatomique du système nerveux abdominal a révélé l'existence de trois paires de nerfs chez les mâles de *Pimplinæ*, et de sept paires chez les femelles, nerfs partant du 6e et dernier ganglion abdominal. Or, aussi bien chez les *Tenthredinidæ* étudiées par Boulangé, que chez les Abeilles disséquées par Ruttner, il n'existe que deux paires de nerfs chez les mâles et trois chez les femelles, par suite vraisemblablement de la fusion de certains nerfs médians.

Les *Ichneumonidæ Pimplinæ* possèdent donc un système nerveux abdominal moins concentré, avec des nerfs mieux individualisés que chez les autres Hyménoptères, observation également valable pour les ganglions eux-mêmes, ceux-ci étant au nombre de quatre chez l'Abeille et de six chez les *Ichneumonidæ Pimplinæ.*

(*) Séance du 8 juillet 1963.
(1) *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, 1958, p. 1-116; *Entomopahga*, 4, 1959, p. 75-188.
(2) *Mém. Trav. Fac. cathol. Lille*, 28, 1924, p. 1-144.
(3) *Z. Bienenforsch.*, 5, 1961, p. 253-266; *Ann. Abeille*, 5, 1962, p. 5-58.
(4) *Munksgaerd*, Copenhagen, 1956, p. 131-140.
(5) *Smithson. Miscell. Coll. Wash.*, 99, 1941, p. 1-86.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés, Faculté des Sciences, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude biométrique de la différenciation sexuelle d'*Oniscus asellus *L. (Crustacé Isopode terrestre). Croissance des péréiopodes dans les deux sexes.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Mocquard**, transmise par M. Albert Vandel.

Les trois étapes de la croissance : indifférenciée, juvénile et postpubérale, ont des limites identiques dans un même sexe pour chaque article de tous les péréiopodes. La croissance des ischions exposée plus en détail sert de référence pour celle des autres articles. Le sexe influence la croissance, surtout au cours de l'étape postpubérale. Les profils de croissance diffèrent suivant l'âge et le sexe.

Les individus étudiés ont été prélevés dans la réserve du parc du Laboratoire de Poitiers, en novembre 1959. A cette saison les animaux sont en repos sexuel, il n'a été trouvé ni ♀ gravides, ni néonates et peu d'individus très jeunes. Les mesures portent sur 304 individus différenciés sexuellement (200 ♂ et 104 ♀) et 24 indifférenciés. Les constantes d'allométrie calculées sont les coefficients de régression : α', suivant la terminologie de Bocquet [1]. La morphologie des basis des péréiopodes 2 à 6 ne présentant pas de différences notables suivant l'âge et le sexe, les mesures ont été rapportées à la moyenne géométrique de leurs longueurs, qui sera appelée « taille » dans la suite de ce travail.

Les animaux en élevage deviennent pubères quand la longueur de leur corps atteint 7 mm. Les diagrammes de dispersion présentent pour une taille correspondante un accident dans les deux sexes. On peut ainsi rassembler les mesures par étapes suivant la taille (T) et la différenciation sexuelle : étape indifférenciée : $T < 600\ \mu$; étape juvénile, chez les mâles : $500\ \mu < T < 1130\ \mu$, chez les femelles : $600\ \mu < T < 1190\ \mu$; étape postpubérale, chez les mâles : $T > 1150\ \mu$, chez les femelles : $T > 1230\ \mu$.

Croissance des ischions. — Pendant l'étape indifférenciée, l'allométrie est minorante pour les ischions 1 à 6, la croissance s'écartant d'autant plus de l'isométrie que l'article considéré est antérieur. L'ischion du 7e péréiopode, appendice qui n'est fonctionnel qu'à une taille de 450 μ, présente une allométrie majorante ($\alpha' = 1{,}22$).

On retrouve au cours de l'étape juvénile le même gradient de croissance antéro-postérieur chez les ♀, avec une augmentation générale des pentes des droites, de telle sorte que le coefficient du 4e ischion devient égal à l'unité. Seule la pente de la droite du 7e ischion reste inchangée.

Pour les ♀ nous avons été amenés à considérer deux relations successives pendant l'étape postpubérale. Ces deux intervalles ont été appelés *sous-étapes postpubérales* 1 et 2 (*a*1 ♀ et *a*2 ♀). Ces deux sous-étapes ne semblent pas correspondre à des états différents des femelles. Le point anguleux les séparant est situé arbitrairement à une taille de 1,7 mm. Pour tous les ischions, *a*1 ♀ montre des coefficients α' inférieurs à ceux de

l'étape juvénile, diminution qui se confirme au cours de $a2$ ♀. Il semble qu'au cours de cette étape α' varie en raison inverse de la taille et que la croissance des ischions s'écarte de l'allométrie stricte. Nous avons ici une étape de discontinuité, semblable à celle décrite par Mme Charniaux-Cotton ([2]) dans la croissance d'*Orchestia gammarella*, à la différence près qu'elle n'est pas suivie ici d'un état d'équilibre terminal.

La croissance des mâles apparaît plus complexe que celle des femelles. L'étape juvénile recouvre partiellement l'étape indifférenciée. Nous avons en effet 12 individus de tailles comprises entre 500 et 640 µ, dont les points représentatifs sont peu distincts de ceux des indifférenciés et isolés par une légère discontinuité de ceux des mâles plus grands. Ils présentent des gonopodes rudimentaires semblables à ceux qu'on peut voir sur des animaux en élevage après la 4e mue où ils apparaissent. Nous avons appelé cet intervalle : *première étape de différenciation mâle* (j' ♂). Au cours de l'étape juvénile proprement dite (mâles de tailles comprises entre 670 et 1130 µ) les caractères sexuels secondaires se perfectionnent sans qu'il soit possible de définir des états successifs séparés. Les courbes des mâles sont voisines de celles des femelles au cours de cette étape et peuvent être étudiées par une seule relation. Cependant il faut distinguer deux *sous-étapes juvéniles* ($j1$ ♂ et $j2$ ♂) pour décrire la croissance du 7e ischion, sans que des changements morphologiques importants y interviennent. Au cours de la première, la croissance est accélérée, puis devient à peu près parallèle à celle de l'article femelle pendant $j2$ ♂.

Pendant l'étape postpubérale les caractères sexuels secondaires apparus dès l'étape juvénile ne subissent pas de modifications, mais l'ischion et le carpos du 7e péréiopode se différencient progressivement. Les nuages de points représentatifs de la variation des ischions au cours de cette étape sont distincts de ceux des femelles et ne peuvent pas être interprétés par une seule droite d'allométrie. Nous avons divisé cette étape en trois *sous-étapes* ($a1$ ♂, $a2$ ♂, $a3$ ♂). Les deux premières recouvrent à peu près le même intervalle de tailles que $a1$ ♀. Pendant $a1$ ♂, α' prend des valeurs supérieures à 1,30 marquant une nette augmentation par rapport à l'étape juvénile. Ce coefficient diminue et atteint des valeurs proches de l'unité au cours de $a2$ ♂ et devient pendant $a3$ ♂ du même ordre de grandeur que les pentes calculées pour $a2$ ♀. On voit que cette étape postpubérale est caractérisée par une perturbation écartant la croissance relative de l'allométrie simple de manière différente dans les deux sexes.

Croissance des autres articles. — La croissance des basis s'écarte peu de l'isométrie. Les courbes des deux sexes sont confondues pour tous, à peine décalées pour les articles extrêmes 1 et 7, au début de l'étape postpubérale.

Plus l'article considéré est éloigné de la base du péréiopode, plus la corrélation entre sa longueur et la taille diminue et moins l'individualisation des étapes est nette. On retrouve pour les méros des faits identiques

à ce qui a été vu pour les ischions, les coefficients d'allométrie sont en moyenne plus forts. Une seule droite par étape suffit pour décrire la croissance des autres articles chez les femelles. Les carpos croissent en moyenne plus vite que les méros, ils en diffèrent encore par la nécessité de distinguer deux sous-étapes juvéniles chez les mâles. Les pentes des courbes des ♂, plus fortes que celles des ♀ dès le milieu de l'étape juvénile, leur deviennent inférieures au cours de *a*3 ♂. Les propodos ont une croissance rappelant celle des carpos, mais les pentes sont plus faibles et les courbes des deux sexes sont moins distinctes. Ces faits s'accentuent pour les dactylos.

Profils de croissance. — Chez les femelles âgées (*a*2 ♀) les profils de croissance de tous les péréiopodes sont identiques : α' est maximal au niveau des carpos pour devenir minimal au niveau des ischions et des dactylos. Une structure identique se trouve réalisée pour la plupart des appendices des femelles juvéniles et les indifférenciées. Elle est modifiée chez les mâles adultes par la prédominance d'un maximum proximal au niveau de l'ischion ou du basis, et par le déplacement du maximum médian et des minimums variable suivant la position du péréiopode. Chez les mâles juvéniles le maximum médian est accentué et le minimum proximal recule au niveau du basis. La présence du même profil chez les femelles juvéniles pour les péréiopodes 1, 2 et 6, est comparable à ce que décrit A. E. Needham ([3]) chez *Asellus aquaticus* sous le nom de « heterosexual vestige ». Les profils évoluent avec l'âge différemment dans chaque sexe; mais à chaque étape, dans le même sexe, ils sont très voisins pour tous les péréiopodes.

D'autre part, il est remarquable que la différenciation sexuelle morphologique ne coïncide pas toujours avec une différenciation de la croissance. Elles peuvent être simultanées (étape postpubérale du 7e ischion) ou se situer à des étapes différentes (carpos et méros). Parfois même, la croissance peut être différente dans les deux sexes sans que les articles considérés présentent une différenciation morphologique (étape postpubérale des six premiers ischions).

(*) Séance du 8 juillet 1963.

([1]) C. Bocquet, *Arch. Zool. Exp.*, 90, n° 4, 1953, p. 187-450.

([2]) H. Charniaux-Cotton, *Ann. Sc. Nat.*, 19, 1957, p. 411-560.

([3]) A. E. Needham, *Proc. Zool. Soc.*, A, 113, 1943, p. 44-75.

BIOLOGIE. — *Sur l'existence d'une cavité incubatrice complexe chez l'Isopode terrestre* Helleria brevicornis *Ebner*. Note (*) de Mme **Françoise Mead**, transmise par M. Albert Vandel.

L'incubation chez *Helleria* s'effectue en partie dans le marsupium dans une formation temporaire annexe, particulière à cette espèce : un sac interne, formé par une invagination de l'épithélium sternal et s'étendant jusqu'à l'extrémité du pléon.

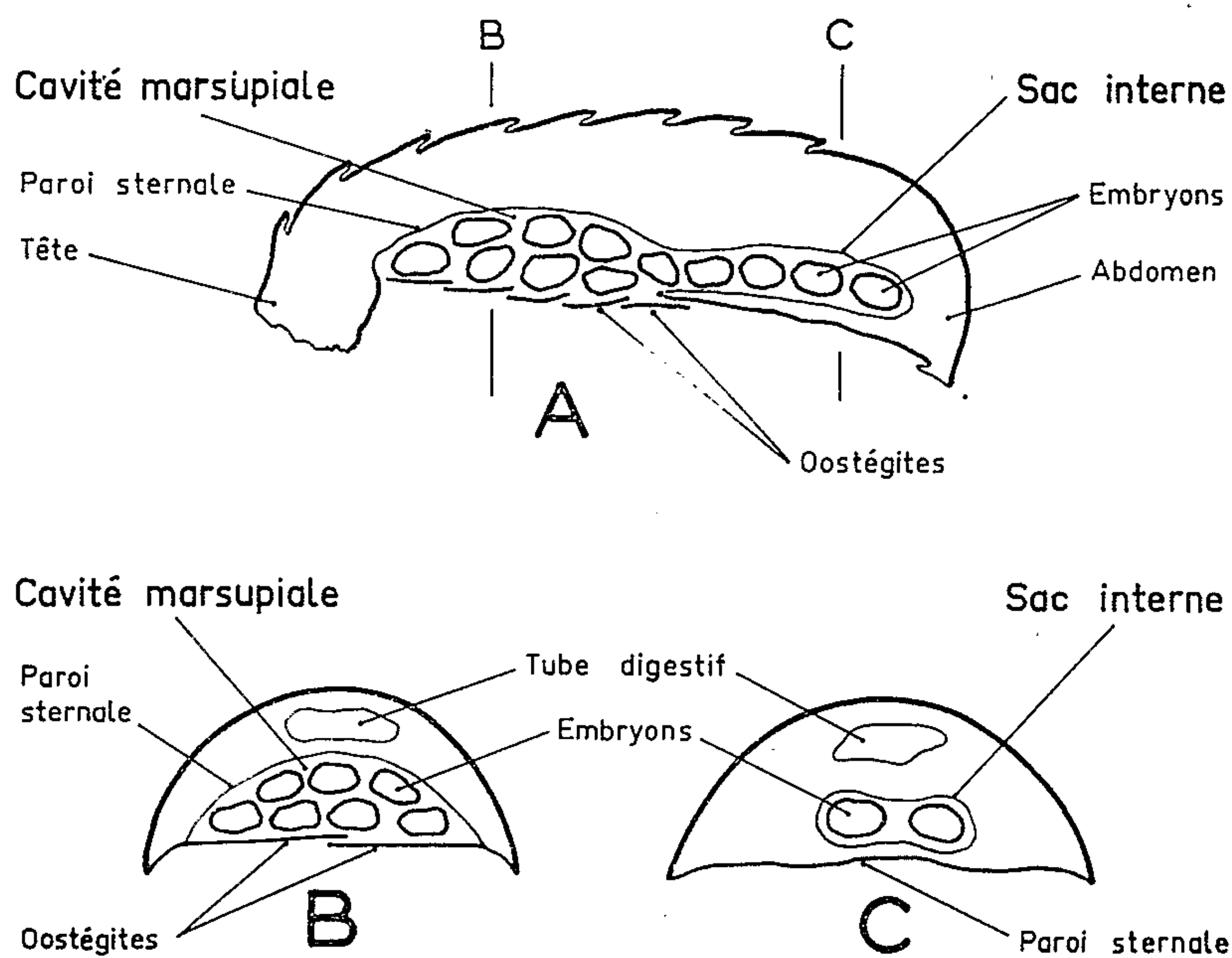
Chez les Isopodes dits volvationnels, l'incubation comporte (de manière différente, mais parallèle, dans des séries évolutives distinctes) des modifications qui toutes ont pour effet de refouler le marsupium à l'intérieur du corps, alors qu'il est externe chez les Isopodes non volvationnels (Vandel, 1942) (1). On a décrit chez *Armadillidium* et *Armadillo*, des poches incubatrices, annexes de la cavité marsupiale. Ces poches, au nombre de cinq paires, et faisant saillie du côté dorsal, constituent au niveau du péréion des refoulements de l'épithélium sternal vers l'intérieur du corps. Dans la famille des *Tylidæ*, constituée par les deux genres *Tylos* et *Helleria*, on ne connaissait jusqu'ici qu'une cavité incubatrice simple, formée par le refoulement de la paroi sternale vers l'intérieur de l'animal. Nous avons découvert chez *Helleria* une formation plus complexe que celle de *Tylos*, et bien différente des poches incubatrices d'*Armadillidium* et d'*Armadillo* (2).

La dissection de nombreuses femelles ovigères d'*Helleria brevicornis*, ainsi que des coupes histologiques, montrent qu'il existe en fait, chez cette espèce, *deux formations distinctes et connexes, liées à l'incubation* : d'une part une *cavité marsupiale* de type classique, logée entre la paroi sternale et les oostégites; elle renferme la majorité des embryons (par exemple, pour une des femelles observées, 36 embryons sur un total de 56); d'autre part un *sac interne*, non décrit jusqu'ici, et indépendant des oostégites. Ce sac prolonge vers l'arrière la cavité marsupiale; il renferme lui aussi des embryons (par exemple, pour la même femelle, 20 embryons sur 56).

La présence de ce sac est constante chez les femelles ovigères. A son maximum d'extension, c'est-à-dire chez des femelles sacrifiées environ deux mois après la ponte des œufs dans la cavité incubatrice, il présente les caractères suivants. Il est situé dans la moitié postérieure du corps, au-dessous des organes digestifs, entre les moitiés postérieures des ovaires. Il s'ouvre dans la cavité marsupiale entre les 5e et 6e segments péréiaux, et s'étend presque jusqu'à l'extrémité postérieure du pléon. Sa largeur est nettement supérieure à sa hauteur. Le nombre d'embryons contenus varie

dans de larges limites, depuis six embryons chez une femelle qui en portait au total 25, jusqu'à 20 embryons chez une femelle qui en portait 56. La paroi de ce sac est constituée par une membrane très mince, transparente, formée d'une seule assise cellulaire doublée d'une mince cuticule. Au niveau de l'ouverture du sac, cette membrane prolonge la paroi sternale dont elle paraît représenter une extension.

Ce sac n'existe pas chez les femelles non marsupiales; chez elles, la membrane qui relie les 5e et 6e sternites thoraciques ne diffère point des autres membranes intersegmentaires. Aussitôt après la mue parturielle



Coupes schématiques d'une femelle ovigère d'*Helleria brevicornis*.
A. Coupe sagittale;
B. Coupe transversale au niveau de la cavité marsupiale;
C. Coupe transversale au niveau du sac interne.

qui précède la ponte, la paroi sternale apparaît en ce point finement plissée, mais elle ne s'invagine pas encore vers l'arrière. C'est aussitôt après la ponte qu'on peut apercevoir par transparence à travers la paroi sternale quelques œufs logés dans le sac interne, qui s'étend alors jusqu'à la limite postérieure du péréion. Chez une femelle sacrifiée un mois environ après la ponte, l'extension du sac interne n'est guère plus grande. Deux mois après la ponte, ce sac s'étend jusqu'à l'extrémité postérieure du pléon. Il semble donc que le sac interne, apparu chez la femelle lors de la mue parturielle, se déplisse et s'étend vers l'arrière (vraisemblablement sous la pression des embryons en cours de développement); il n'atteint son maximum d'extension que vers la fin de la période de gravidité. Après la libération des jeunes, le sac reprend son aspect originel, contracté et plissé.

La présence de cette formation chez *Helleria* place ce genre à un niveau d'évolution plus élevé que le genre *Tylos*, ce que confirme d'ailleurs sa structure morphologique.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) A. Vandel, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 76, 1942, p. 336-346.

(2) M. Vandel a bien voulu m'indiquer qu'il avait observé, il y a plusieurs années, chez *Helleria*, une formation semblable, mais qu'elle était restée inédite.

(*Institut de Neurophysiologie et de Psychophysiologie, Psychophysiologie comparée, Marseille.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Utilisation de* $^{14}CO_2$ *et de glucose* $U^{14}C$ *pour l'étude du métabolisme des acides organiques de* Vitis vinifera *L.* Note (*) de MM. **Gilles Ribéreau-Gayon** et **Pascal Ribéreau-Gayon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les premiers résultats de l'étude du métabolisme des acides organiques de la Vigne font ressortir que les oxydations des acides du cycle de Krebs ne permettent pas d'interpréter l'accumulation des acides malique et tartrique. D'autre part, on a mis en évidence des différences dans le métabolisme des limbes et des baies : les premiers synthétisent rapidement l'acide glycérique et l'acide shikimique, dans les secondes l'acide glycolique semble avoir un rôle important.

La fixation de $^{14}CO_2$ et l'absorption de glucose $U^{14}C$ sont effectuées sur quatre limbes et sur 25 baies non détachées des ceps (Cabernet-Sauvignon), afin d'entraîner le minimum de lésions; ces opérations sont réalisées le 20 juillet 1962, soit 30 jours après la floraison, c'est-à-dire au moment où les synthèses sont particulièrement actives.

Aussitôt après l'introduction du corps radioactif, le matériel végétal est fixé par projection dans l'alcool éthylique bouillant. L'extraction et la séparation des différents groupes de constituants chimiques sont effectuées à l'aide d'échangeurs d'ions suivant les techniques décrites par Roux et Lesaint [1].

Tableau I.

Répartition de la radioactivité initiale dans les différents constituants isolés, en fonction des conditions de l'expérience (millions d'impulsions par minute).

	200 μCi de $^{14}CO_2$ pendant 2 h (*).	200 μCi de $^{14}CO_2$ pendant 15 h (*).	100 μCi glucose $U^{14}C$ pendant 2 h (**).
Limbes :			
Substances neutres (glucides)	100	27	62
Acides aminés	2	1	1
» organiques	10	4	6
Baies :			
Substances neutres (glucides)	9	15	43
Acides aminés	0,5	1	8
» organiques	1	4	4

(*) Les limbes et les baies d'un même sarment sont exposés simultanément à $^{14}CO_2$ à la lumière extérieure.

(**) Deux introductions séparées de 100 μCi chacune sont faites sur des limbes et sur des baies de sarments différents à la lumière extérieure.

Le tableau I donne, en fonction des conditions de l'expérience, la radioactivité de chaque fraction. La radioactivité des différents constituants chimiques diminue dans les limbes et augmente dans les baies quand le temps d'exposition à $^{14}CO_2$ passe de 2 à 15 h. Ces faits peuvent être interprétés par l'intervention de la combustion respiratoire et par une migration des constituants chimiques depuis les limbes vers les baies.

Par ailleurs, on sépare les différents acides organiques par chromatographie sur gel de silice; on détermine la radioactivité de chacun d'eux à l'aide d'un compteur de Geiger-Müller (flow counter, Rdt 35 %); la pureté de chaque acide ainsi isolé est vérifié, par chromatographie sur papier et radioautographie.

TABLEAU II.

Incorporation du $^{14}CO_2$ dans les acides organiques.

Les chiffres représentent le pourcentage de l'acidité et de la radioactivité de chaque acide par rapport à la totalité.

	Limbes.				Baies			
		Radioactivité.				Radioactivité.		
	Acidité.	$^{14}CO_2$ 2 h.	$^{14}CO_2$ 15 h.	Glucose U ^{14}C 2 h.	Acidité.	$^{14}CO_2$ 2 h.	$^{14}CO_2$ 15 h.	Glucose U ^{14}C 2 h.
Acide malique	18	70	86	60	34	52	75	55
» tartrique	68	2	2	8	55	8	9	13
» citrique	1	3	2	3	1	7	3	5
» isocitrique	2 (isocitrique + glycérique)	2	Traces	4	0.5 (isocitrique + glycérique)	3	1	6
» glycérique		11	3	6		1	1	2
» succinique	2	4	3	7	1	7	3	1
» fumarique	1	1	Traces	2	1	3	Traces	2
» shikimique	1	5	2	2	0	0	0	2
» glycolique	0	0	0	0	1	9	5	3
» oxalique	3	1	1	Traces	0	0	0	0

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. Aussi bien dans les limbes que dans les baies, le pourcentage de la radioactivité des acides du cycle de Krebs, sauf en ce qui concerne l'acide malique, diminue quand le temps de marquage augmente.

Dans le cas des baies, la somme des radioactivités des acides citrique, isocitrique, succinique et fumarique représente 20 % de la radioactivité totale après 2 h de fixation et seulement 7 % après 15 h. Par contre, dans les mêmes conditions, le pourcentage de la radioactivité dans l'acide malique croît de 52 à 75 %. Aussi faut-il faire intervenir un autre processus que le cycle de Krebs pour interpréter l'accumulation de cet acide. D'ailleurs, ce cycle ne peut fonctionner que si l'acide oxaloacétique est continuellement régénéré par une oxydation des différents acides qu'il met en jeu; il ne permet pas d'interpréter l'accumulation dans le raisin ou dans la feuille de vigne d'un acide quantitativement aussi important que l'acide malique.

On peut envisager par contre pour expliquer la formation d'acide malique une β-carboxylation de l'acide pyruvique peut-être par l'intermédiaire de l'acide oxaloacétique. Ce processus de synthèse est bien connu chez les Crassulacées ([2]) qui fixent à l'obscurité la majeure partie de $^{14}CO_2$ sous forme d'acide malique; la β-carboxylation se traduit dans ce cas par une variation nycthémérale de l'acidité, phénomène qu'on

n'observe pas chez la Vigne. Notons à ce sujet que, d'après Peynaud et Guimberteau (3). les cellules de raisins contiennent l'enzyme malique et que, dans la baie maintenue en anaérobiose, une décarboxylation oxydative transformerait l'acide malique en acide pyruvique; cette réaction est l'inverse de la réaction de formation de l'acide malique par β-carboxylation à partir de l'acide pyruvique.

La très forte radioactivité spécifique de l'acide glycérique dans les limbes et de l'acide glycolique dans les baies suggère une autre voie de synthèse de l'acide malique. D'après Calvin et Bassham (4), l'acide glycolique dériverait de l'acide glycérique par décarboxylation suivie d'une oxydation. L'acide glycolique pourrait se transformer en acide glyoxylique qui, par acétylation, donnerait l'acide malique.

En ce qui concerne l'acide tartrique, le pourcentage de la radioactivité est sensiblement le même quelle que soit la durée d'exposition à $^{14}CO_2$; dans une expérience similaire Lœwus et Stafford (5) avaient même observé une diminution. Le fait que la radioactivité de l'acide tartrique soit proportionnellement plus importante dans les baies que dans les limbes semble indiquer une migration assez rapide vers les baies de cet acide ou d'un précurseur.

Toujours à propos de l'acide tartrique on constate sur le tableau II qu'on obtient le marquage le plus notable de cet acide en présence de glucose $U^{14}C$; ce fait est en accord avec les résultats obtenus par Gyr à partir de feuilles de *Pelargonium peltatum* (6). Cependant le mécanisme du passage de la molécule de glucose à celle de l'acide tartrique reste complètement obscur; il est probable qu'il ne fait pas intervenir les réactions du cycle de Krebs. Nous étudions actuellement ce problème en utilisant des corps radioactifs susceptibles d'être des intermédiaires dans ce mécanisme.

D'après Colagrande (7), l'acide glycolique pourrait être un précurseur de l'acide tartrique par combinaison de deux molécules. Nos résultats ne confirment pas cette hypothèse car, après une introduction dans les baies d'acide acétique marqué, nous obtenons de l'acide glycolique ayant une radioactivité spécifique extrêmement élevée tandis que celle de l'acide tartrique est nulle.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) L. Roux et C. Lesaint, *Ann. Physiol. vég.* (I. N. R. A.), 1, 1959, p. 85.
(2) A. Moyse, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 3, n° 1, 1957.
(3) E. Peynaud et G. Guimberteau, *Ann. Physiol. vég.* (I. N. R. A.), 4, 1962, p. 161.
(4) M. Calvin et J. A. Bassham, *The photosynthesis of carbon compounds*, W. A. Benjamin Inc., New York, 1962.
(5) F. A. Lœwus et H. A. Stafford, *Plant Physiol.*, 33, 1958, p. 155.
(6) J. Gyr, *Thèse Sciences naturelles*, Paris, 1961.
(7) O. Colagrande, *Ann. Microbiol. enzim.*, 9, 1959, p. 62.

(*Laboratoire d'œnologie et Chimie agricole, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nature des acides mycoliques de* Mycobacterium paratuberculosis; *application de la chromatographie sur couche mince à leur fractionnement* [1]. Note (*) de M. **Gilbert Lanéelle**, présentée par M. Georges Champetier.

La chromatographie sur couche mince de gel de silice conduit à de bonnes séparations des acides mycoliques et permet d'améliorer leur séparation sur colonne. Trois acides *johnei*-mycoliques ont été isolés par ce procédé et caractérisés.

Les Mycobactéries contiennent, parmi leurs constituants lipidiques caractéristiques, des β-hydroxyacides à chaîne ramifiée et à haut poids moléculaire, qui ont été appelés *acides mycoliques* [2]. Ces acides existent dans toutes les espèces de Mycobactéries, et entrent dans la constitution de plusieurs facteurs biologiquement actifs [2].

Chaque souche de Mycobactérie contient un mélange d'acides mycoliques de structure voisine, qui peuvent être séparés, plus ou moins complètement, par chromatographie des acides libres ou de leurs esters méthyliques sur colonne d'alumine ou d'acide silicique. Leurs propriétés et les techniques de séparation utilisées jusqu'ici rendent difficile d'apprécier l'homogénéité d'une préparation d'acide mycolique [(3), p. 132]. Le poids moléculaire élevé exclut l'emploi de la chromatographie en phase gazeuse.

Étant donné le pouvoir séparateur élevé de la chromatographie sur couche mince, son application aux acides mycoliques améliore le critère d'homogénéité. Des mélanges d'acides mycoliques (contenant 5 à 10 mg/ml) peuvent être séparés en utilisant le silicagel G (Merck), le solvant de développement consistant en mélanges d'éther de pétrole et éther 9 : 1 (*solvant* A), ou 8 : 2 (*solvant* B). La révélation est réalisée par emploi de rhodamine B à 0,01 % dans une solution aqueuse 0,25 M de phosphate monosodique [4], ce qui donne des taches rougeâtres sur fond rose clair. Le maximum de sensibilité est obtenu par examen en lumière ultraviolette de courte longueur d'onde. Les esters mycoloniques (esters d'acides mycoliques contenant une fonction cétone) peuvent être révélés spécifiquement par pulvérisation légère d'une solution à 0,4 % de dinitrophénylhydrazine dans HCl 2 N [5].

Dans le cadre d'une étude des lipides de *Mycobacterium paratuberculosis*, ou *M. johnei* (souche 316 F), j'ai entrepris l'analyse des acides mycoliques contenus dans les extraits chloroformiques. Aucune donnée n'existait jusqu'à présent sur les acides mycoliques de cette espèce de Mycobactérie.

L'acide mycolique brut, préparé de la manière habituelle [6], a d'abord été séparé par chromatographie des acides libres sur colonne d'alumine (activité II-III) en trois fractions principales. Chaque fraction a été méthylée par le diazométhane, et les esters séparés par chromatographie

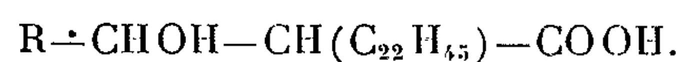
sur colonne d'alumine. La chromatographie sur couche mince a été utilisée pour contrôler le fractionnement de ces esters. Certains constituants ne peuvent être isolés qu'après répétition des chromatographies sur colonne. Plusieurs fractionnements ont été réalisés à l'aide d'un gradient d'éther de pétrole + éther, dans l'éther de pétrole. La simplicité du contrôle de la séparation sur colonne par examen des éluats en chromatographie sur couche mince rend possible la collection de très petits volumes de solvant, ce qui permet d'améliorer la séparation sur colonne, et d'isoler des acides purs à partir d'une faible quantité de matière première. Ce dernier cas se présente, en particulier, dans l'étude des acides *johnei*-mycoliques, étant donné la faible teneur en extrait chloroformique de *M. paratuberculosis*.

Par cette technique, j'ai isolé les trois esters mycoliques quantitativement les plus importants dans le mélange d'esters étudié. Leurs propriétés sont mentionnées dans le tableau.

Propriétés des esters méthyliques d'acides johnei-*mycoliques.*

	Ester méthylique.			
	1.	2.	3.	4.
F °C	42-45	54-55	47-49	52-53
$[\alpha]_D$ ($CHCl_3$)	-	+5,2° ±0,8	-	+4,2° ±0,6
Analyse :				
Trouvé %. C	-	82,69	81,47	79,31
Trouvé %. H	-	13,33	13,37	12,70
Formule brute proposée (±5 CH_2)	-	$C_{84}H_{168}O_3$	$C_{84}H_{166}O_4$	$C_{84}H_{166}O_6$
Calculé %. C	-	82,27	81,21	79,31
Calculé %. H	-	13,81	13,63	13,15
Chromatoplaque :				
R_f Solvant A	0,66	0,25	0,18	0,08
R_f » B	-	0,52	0,36	0,23

La pyrolyse [6] des esters 2 et 4 a fourni essentiellement du *n*-tétracosanoate de méthyle (identifié par chromatographie en phase gazeuse), ce qui établit la formule partielle



$$R-CHOH-CH(C_{22}H_{45})-COOH.$$

La nature de ces esters a, en outre, été vérifiée par spectrographie infrarouge, et par titrage de l'acide obtenu par saponification. Un spectre de R. M. N., effectué sur l'ester 2, $C_{84}H_{168}O_3$, montre l'absence de proton vinylique, ce qui exclut la présence d'une double liaison trisubstituée que le spectre infrarouge permettait d'envisager.

L'ester 3 contient une fonction cétone, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un *mycolonate de méthyle*. La présence d'un groupe carbonyle résulte de sa révélation spécifique sur chromatoplaque par le réactif à la dinitrophényl-

hydrazine, et de l'examen du spectre infrarouge du sel de potassium de l'acide correspondant (bandes CO, de cétone à 5,85 μ, et de carboxyle ionisé à 6,35 μ). Le comportement de cet ester, par chromatographie sur couche mince, est identique à celui du mycolonate de méthyle isolé de la souche humaine R_1 de *M. tuberculosis* ([3]).

Le constituant le plus abondant du mélange est l'ester d'*acide mycolique dicarboxylique* (titrage de l'acide libre : poids équivalent, 580). Contrairement à ce qui a été observé dans le cas des acides mycoliques de *M. phlei* ([7]) et de *M. avium* ([8]), l'acide *johnei*-mycolique dicarboxylique ne renferme pas de fonction cétone, d'après les deux critères mentionnés ci-dessus.

En se basant sur la libération d'acide tétracosanoïque par pyrolyse, et sur l'existence d'un acide mycolique dicarboxylique comme acide mycolique prépondérant, la souche de *M. paratuberculosis* étudiée se comporte comme les souches de Mycobactéries saprophytes et *M. avium*.

La chromatographie sur couche mince de l'acide mycolique brut, après méthylation par le diazométhane, fournit cinq taches principales, accompagnées de trois taches beaucoup plus faibles. En partant de fractions d'esters obtenues par chromatographie sur colonne d'alumine, il est possible de faire apparaître un neuvième constituant, probablement présent en quantité très faible dans le mélange initial. Il est vraisemblable que certains de ces constituants (trois au maximum) sont de nature différente de celle des acides mycoliques. Dans le cas de souches de *M. tuberculosis*, quatre à six acides mycoliques au maximum ont été caractérisés, tandis que chez les Mycobactéries saprophytes, trois acides mycoliques seulement ont généralement été identifiés ([3]).

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) 3e Comm. sur la chimie des microorganismes; 2e Comm., *voir* M.-A. LANÉELLE, G. LANÉELLE et J. ASSELINEAU, *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 99.

(2) J. ASSELINEAU et E. LEDERER, *A Ciba Foundation Symposium on experimental tuberculosis*, London, 1955, p. 14.

(3) J. ASSELINEAU, *Les lipides bactériens*, Hermann, Paris, 1962.

(4) G. ROUSER, J. O'BRIEN et D. HELLER, *J. Amer. oil Chemists' Soc.*, 38, 1961, p. 14.

(5) E. STAHL et H. JORK, *Dünnschicht-chromatographie*, éd. par E. STAHL, Springer-Verlag, Berlin, 1962, p. 200.

(6) J. ASSELINEAU et E. LEDERER, *Biochim. Biophys. Acta*, 7, 1951, p. 126.

(7) R. CLERMONTÉ et E. LEDERER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2600.

(8) A.-M. MIQUEL, H. GINSBURG et J. ASSELINEAU, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté des Sciences,
84, *Grand'Rue Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La phosphatase alcaline de* Bacillus megaterium. Note (*) de Mlle **Jacqueline Millet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La phosphatase alcaline de *B. megaterium* est répressible par le phosphate minéral. Quelques propriétés de l'enzyme sont décrites. L'évolution et la localisation de l'enzyme au cours de la sporulation ont été étudiées dans un mutant constitutif.

La phosphatase alcaline des bactéries a été étudiée chez *E. coli* et *S. marcescens*. Les propriétés biochimiques et le contrôle génétique de cette enzyme chez *E. coli* ont donné lieu à de nombreux travaux [(1), (2), (3)]. Dans les souches sauvages, la synthèse de la phosphatase alcaline est réprimée par le phosphate minéral; en absence de composé, l'enzyme est induite, ce qui permet aux cellules d'utiliser comme source de phosphore certains esters phosphorylés.

Dans la présente Note, nous rapportons quelques propriétés de la phosphatase alcaline d'une espèce bactérienne sporogène, *Bacillus megaterium.*

1. Conditions de formation de l'enzyme dans la souche sauvage. — La souche sauvage utilisée est la souche MA sporogène (Sp^+). L'activité de la phosphatase alcaline est déterminée en suivant, au spectrophotomètre de Beckman à 420 mμ, l'hydrolyse à 30°C du *p*-nitrophénylphosphate (PNP) $6,6.10^{-3}$ M en solution dans un tampon tri-hydroxyméthylaminométhane 1 M contenant du Mg^{++} $2,5.10^{-3}$ M. Les unités d'activité sont exprimées en millimicromolécules de PNP hydrolysées en 1 mn par 100.10^6 cellules ou par l'extrait enzymatique correspondant.

Lorsque la souche MA est cultivée en présence de glucose (1 g/l) dans les milieux synthétique ou complexe (2 g/l d'extrait de levure Difco) décrits ailleurs (4), qui contiennent 40 μMol/ml de phosphate, on ne décèle pas d'activité de la phosphatase alcaline.

En revanche, cette enzyme apparaît dans les cellules lorsque la concentration en phosphate est inférieure à 0,03 μMol/ml, dans deux conditions :

1° *Croissance en milieu minéral additionné de casamino-acid Difco* (1 g/l) (concentration en phosphate au départ 0,1 μMol/ml). — Après 4 h d'incubation à 30°C, le nombre des cellules a doublé et l'activité est passée de 0 à 0,27 U.

2° *Sporulation endotrophique.* — Les bactéries cultivées dans le milieu complexe habituel sont centrifugées, lavées avec le milieu minéral sans phosphate et remises en suspension dans ce milieu (concentration en phosphate au départ 0,03 μMol/ml). Après 1 h 30 mn d'incubation à 30°C l'activité est de 1,6 U, après 4 h elle est de 2,3 U.

Dans les deux cas, l'addition de phosphate minéral réprime toute biosynthèse de l'enzyme.

2. Obtention de mutants constitutifs. — La recherche de mutants constitutifs a été faite selon la technique décrite par Torriani et Rothman ([3]) pour *E. coli*. On utilise du milieu minéral gélosé contenant 2 mg/ml de glycérophosphate de sodium et 0,5 μMol/ml de phosphate minéral, sur lequel on étale environ 1.10^9 cellules de la souche MA. Après 48 h d'incubation à 30°C, on observe l'apparition d'une dizaine de colonies qui jaunissent immédiatement un papier imprégné de PNP. Les souches obtenues à partir de ces colonies sont de deux types. Cultivées en milieu complexe glucosé en présence de phosphate (40 μmol/ml) à 30°C, elles présentent deux niveaux différents d'activité enzymatique constitutive. Ainsi pendant la phase exponentielle de croissance, certaines souches (type MA 28 PAc_1) contiennent 21 U, d'autres (type MA 30 PAc_2) contiennent seulement 1,1 U. Ces mutations spontanées sont quatre fois plus fréquentes pour le type à faible activité que pour le type à forte activité. Dans la souche MA 28 PAc_1, la teneur en enzyme dépend de la température de croissance, on trouve ainsi 2,9 U à 26°C, 21 U à 30°C et 86 U à 37°C.

3. Quelques propriétés de l'enzyme. — Cette étude a été faite avec la souche MA 28 PAc_1 :

1° L'activité enzymatique est la même, qu'on travaille avec une suspension de cellules ou de spores, ou avec un extrait enzymatique obtenu par broyage, avec des billes de verre dans l'appareil de Mickle, de ces cellules ou de ces spores en suspension dans l'eau.

2° La courbe d'activité en fonction du pH est identique qu'on travaille avec les suspensions cellulaires ou les extraits. Cette courbe présente un maximum en plateau entre pH 9,5 et 10 avec une chute aiguë du côté des pH neutres; ainsi à pH 7,5, l'activité n'est plus que 10 % de l'activité maximale.

3° L'activité de l'extrait est inhibée par le phosphate minéral (inhibition de 20 % pour une concentration de 1.10^{-2} M en phosphate).

4° Dans les cellules ou dans les spores, l'enzyme est relativement résistante à la chaleur; il reste encore 20 % de l'activité initiale après un chauffage de 10 mn à 70°C.

4. Évolution, après la croissance, de la phosphatase alcaline dans des souches constitutives sporogène et asporogène. — Les souches utilisées sont MA 28 PAc_1Sp^- et un mutant spontané asporogène dérivant de cette souche, MA 29 PAc_1Sp^-.

Les bactéries sont cultivées dans le milieu complexe habituel. Le temps zéro (t_0) de la sporulation est défini par l'arrêt de la croissance. Dans la souche Sp^+ la thermorésistance apparaît à t_6; à t_{24} toutes les spores sont

libres. Comme nous l'avons décrit précédemment ([6]), il est possible peu avant l'apparition de la thermorésistance, à partir de t_5 ici, de libérer les spores incluses par action du lysozyme sur les cellules. Après centrifugation, on obtient deux fractions, l'une soluble qui contient l'activité enzymatique du sporange, l'autre insoluble qui est représentée par les préspores libérées. L'activité enzymatique est dosée dans chacune de ces fractions ainsi que dans la cellule entière à titre de contrôle. A t_{24}, les spores libres sont également traitées, par le lysozyme avant le dosage, pour éliminer les quelques cellules qui n'ont pas sporulé. Les résultats de ces différentes analyses sont rapportés dans le tableau, ainsi que celles faites aux mêmes temps dans la souche Sp^-.

Dosage de la phosphatase alcaline dans les souches MA 28 PAc_1 Sp^+ *et* MA 29 PAc_1 Sp^-.

MA 28 PAc_1 Sp^+.			MA 29 PAc_1 Sp^-.	
	Temps.	Unités.	Temps.	Unités.
t_0		19	t_0	20
t_5	Cellules totales	23		
t_5	Sporanges	5,5	t_5	55
t_5	Préspores	18,4		
t_{24}	(Spores libres)	40,5	t_{24}	53

5. Discussion. — Dans la souche sauvage MA de *B. megaterium*, la biosynthèse de la phosphatase alcaline est réprimée par le phosphate minéral. Cette régulation est semblable à celle décrite par Torriani ([1]) chez *E. coli*.

Les quelques propriétés de l'enzyme de *B. megaterium* que nous avons étudiées, sont également très voisines de celles de l'enzyme de *E. coli.* : pH optimal très élevé, inhibition par le phosphate minéral, relative stabilité à la chaleur.

L'obtention de mutants constitutifs a permis de montrer que deux niveaux différents de synthèse constitutive de l'enzyme sont possibles, sans que toutefois on puisse actuellement rapprocher ce fait de celui décrit pour *E. coli* où deux gènes régulateurs interviennent dans la biosynthèse de l'enzyme ([7]).

L'étude des deux souches constitutives du type MA 28 PAc_1, l'une Sp^+, l'autre Sp^-, montre :

1° qu'après la fin de la croissance la phosphatase alcaline continue d'être synthétisée aussi bien dans la souche sporogène que dans la souche asporogène;

2° que dans la souche sporogène, l'activité à t_5 est trois fois plus importante dans la préspore que dans le sporange. D'autre part, l'activité des spores à t_{24} est environ deux fois plus forte que celles des préspores à t_5, ce qui semblerait indiquer que la biosynthèse de l'enzyme se poursuit dans

la préspore au-delà de t_5. Ces résultats, ininterprétables pour l'instant, ne s'accordent pas avec ce qui a été observé précédemment pour la β-galactosidase inductible de *B. megaterium* (6) dont la biosynthèse, pendant la phase de sporulation se poursuit presque uniquement dans la fraction sporangiale de la cellule.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) A. TORRIANI, *Biochim. Biophys. Acta*, 38, 1960, p. 460.

(2) A. GAREN et C. LEVINTHAL, *Biochim. Biophys. Acta*, 38, 1960, p. 470.

(3) E. R. SIGNER, A. TORRIANI et C. LEVINTHAL, *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology*, 26, 1961, p. 31.

(4) J.-P. AUBERT et J. MILLET, E. PINEAU et G. MILHAUD, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 529.

(5) A. TORRIANI et F. ROTHMAN, *J. Bact.*, 81, 1961, p. 835.

(6) J.-P. AUBERT et J. MILLET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5442.

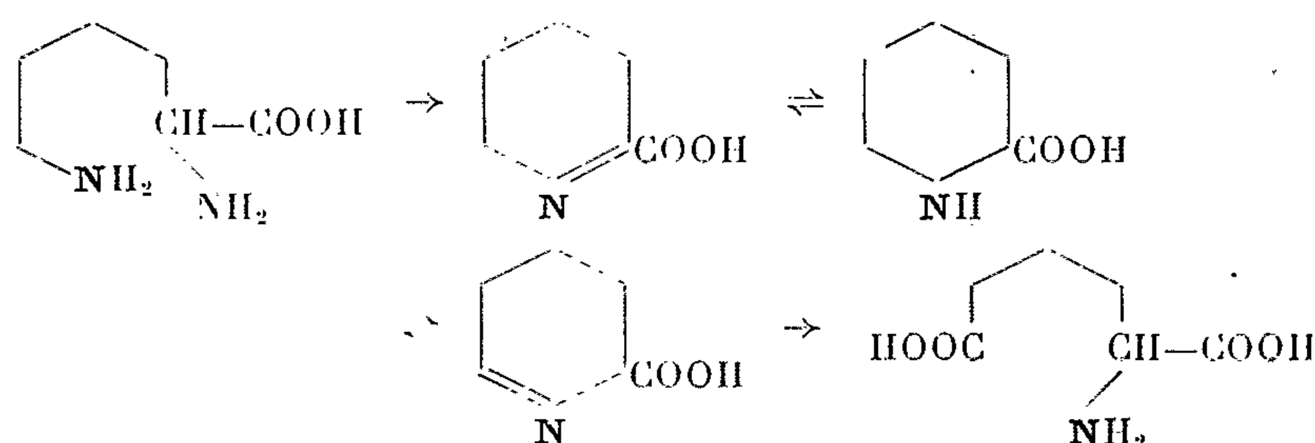
(7) H. ECHOLS, A. GAREN, S. GAREN et A. TORRIANI, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 425.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Destinée de l'acide* L-*pipécolique et de l'acide* Δ^1-*pipéridine-2-carboxylique chez le Rat blanc « stérile »*. Note (*) de MM. **Paul Boulanger**, **Edmond Sacquet** et **Roger Osteux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'injection intra-péritonéale d'acide L-pipécolique ou d'acide Δ^1-pipéridine-2-carboxylique uniformément marqués (par le ^{14}C) au Rat « stérile » conduit à l'élimination urinaire presque exclusive d'acide pipécolique radioactif; il n'est pas possible, dans ces conditions expérimentales, de déceler la présence dans l'urine d'acide α-aminoadipique radioactif.

Dans le schéma de la dégradation de la lysine chez les Mammifères, proposé par Rothstein et Miller ([1]), le passage à l'acide α-aminoadipique se fait, après transamination du NH_2 en α, par l'intermédiaire de l'acide pipécolique, selon le schéma ci-dessous, qui implique une transamination $\varepsilon \to \alpha$ intramoléculaire.



Les arguments en faveur de ce schéma peuvent se résumer de la façon suivante : 1° on retrouve dans les urines de Rat, après injection de lysine-ε-^{15}N, de l'acide α-aminoadipique légèrement enrichi en azote lourd ([1]); 2° l'acide pipécolique marqué par ^{14}C, injecté au Rat intact, entraîne l'apparition de $^{14}CO_2$ dans l'air expiré et l'excrétion d'acide glutarique radioactif dans l'urine ([2]); 3° les mitochondries de foie de Rat, mises en présence d'acide DL-pipécolique-^{14}C, produisent une faible quantité α-aminoadipique radioactif ([2]); 4° les mitochondries de foie de Bœuf dégradent l'acide DL-pipécolique-^{14}C en donnant, soit du $^{14}CO_2$, soit de l'acide α-aminoadipique marqué (en présence d'un excès de métabolite non marqué) ([3]). Ces derniers résultats ont servi à Rothstein et Greenberg pour discuter et réfuter les conclusions d'un de nos Mémoires précédents ([4]), où nous faisions des réserves sur la « réactivité » *in vivo* de l'acide pipécolique et sur l'importance de la voie métabolique lysine → pipécolique → α-amino-adipique.

Estimant que le problème ne pouvait être considéré résolu, nous avons effectué de nouvelles expériences où nous avons voulu éviter : 1° l'action éventuelle des microorganismes chez l'animal entier en opérant sur des rats « germ-free »; 2° l'interférence d'un catabolisme possible de l'acide

D-pipécolique en utilisant, soit de l'acide Δ^1-pipéridine-2-carboxylique-U-^{14}C (obtenu par désamination *in vitro* de la L-lysine-U-^{14}C par la L-aminoacide-déshydrogénase du foie de Dindon), soit de l'acide pipécolique-U-^{14}C, préparé par réduction catalytique du précédent et privé de forme D par action de la D-aminoacide-déshydrogénase du rein de Mouton.

Les composés radioactifs, en solution stérile, sont injectés par voie intra-péritonéale, à des doses de 3 à 7,5 μCi par animal, à des rats « stériles » *Lobund* (du Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire du C. N. R. S. à Gif-sur-Yvette) placés immédiatement dans des cages à métabolisme à l'intérieur de l'isolateur. Un « témoin » est effectué en plaçant directement le produit radioactif dans le récipient à urine correspondant à un rat n'ayant pas reçu d'injection. Les urines sont recueillies généralement au bout de 8, 24 et 48 h (5). Elles sont soumises à un fractionnement sur échangeurs d'ions, par électrophorèse et par chromatographie sur papier. Les résultats peuvent être résumés de la façon suivante.

1° *Acide Δ^1-pipéridine-2-carboxylique.* — La radioactivité de la fraction « aminoacides des urines correspond aux 5/6e de la radioactivité totale. En électrophorèse sur papier à pH 3,9, on observe sur l'autoradiogramme une bande nettement prédominante dans la zone des acides aminés « neutres », accompagnés de quelques bandes cathodiques très discrètes et deux paires de bandes vers l'anode. La bande principale est identifiée en chromatographie sur papier bidimensionnelle (avec témoins externes et interne) à l'*acide pipécolique*; celui-ci représente environ 95 % de la radioactivité totale de la fraction. Les autres bandes ne sont pas identifiables en chromatographie; on ne peut notamment déceler la moindre trace d'acide α-aminoadipique dans la zone où on le rencontre normalement. La fraction « acide », non retenue sur échangeur de cations, est présente aussi bien dans l'urine « témoin » que dans celle du rat en expérience; elle correspond à des produits de dégradation de la lysine et l'on ne peut y mettre en évidence la présence d'acide pipéridine-carboxylique (lactame de l'acide α-aminoadipique).

2° *Acide L-pipécolique.* — La radioactivité de la fraction aminoacide des urines correspond à plus de 96 % de la radioactivité totale (6). En électrophorèse sur papier à pH 3,9, on observe sur l'autoradiogramme une bande majeure qui représente 97 % de la radioactivité et que la chromatographie bidimensionnelle (avec témoin) identifie à de l'*acide pipécolique pur*. Une très faible bande anodique est plus rapide que l'acide α-aminoadipique et correspond à un composé non identifiable en chromatographie. La proportion d'acide pipécolique retrouvée dans l'urine atteint dans une expérience 31 % et dans une autre 60 % de la radioactivité injectée.

Signalons que des expériences analogues effectuées avec de la L-lysine-U-^{14}C ont permis de déceler l'élimination dans l'urine d'acide

pipécolique, de lysine, d'une trace d'un composé « anodique » qui n'est pas de l'acide α-aminoadipique, et d'un dérivé moins basique que la lysine, qui migre en électrophorèse dans la zone des ω-aminoacides (que nous retrouvons constamment dans toutes les expériences métaboliques effectuées avec de la lysine).

Conclusion. — L'étude du métabolisme de l'acide L-pipécolique et de l'acide Δ^1-pipéridine-2-carboxylique chez le Rat « stérile » ne nous a pas permis de déceler la formation d'acide α-aminoadipique. Cette constatation est favorable à la conclusion de notre précédent Mémoire ([4]), selon laquelle l'acide pipécolique apparaît chez le Rat comme un métabolite sinon terminal, du moins peu « réactif », de la lysine; sa position intermédiaire dans la conversion lysine → acide α-aminoadipique ne nous semble pas encore définitivement établi.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) M. Rothstein et L. L. Miller, *J. Biol. Chem.*, 211, 1954, p. 851.

(2) M. Rothstein et D. M. Greenberg, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 714.

(3) M. Rothstein, K. E. Cooksey et D. M. Greenberg, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 2828.

(4) P. Boulanger et R. Osteux, *Z. physiol. Chem.*, 321, 1960, p. 79.

(5) Certaines expériences ont été prolongées jusqu'à 96 h, lorsque l'émission d'urine était peu abondante.

(6) Le meilleur « rendement » constaté dans ces essais est dû à la grande stabilité de l'acide pipécolique, contrastant avec l'instabilité relative de l'acide Δ^1-pipéridine-2-carboxylique.

(*Institut de Recherches sur le Cancer,*
Service de Biochimie cellulaire, Lille
et *Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire,*
C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.)

TOXICOLOGIE. — *Toxicité générale comparée des anions minéraux chez la Souris.* Note (*) de MM. **Claude Nofre, Henri Dufour** et **André Cier**, transmise par M. Henri Hermann.

Les toxicités aiguës de 32 anions minéraux ont été déterminées, après injection intrapéritonéale à la Souris, par la DL_{50} au 30e jour. Il existe pour les éléments des groupes V*b*, VI *b* et VII *b* de la classification périodique une correspondance des valeurs de la toxicité en fonction du degré d'oxydation.

Il a été montré récemment (1), à la suite d'une étude sur la toxicité générale aiguë de 42 cations, chez la Souris, qu'il existe en fonction du numéro atomique une périodicité des valeurs de toxicité analogue à celle de la classification de Mendéléev. La toxicité des anions n'a fait l'objet jusqu'ici que d'études de portée limitée, effectuées en général sur des êtres inférieurs [(2), (3)], sans qu'il ait pu être établi de relation bien définie. C'est ce qui nous a incités à entreprendre ce travail dans le but de rechercher si, chez la Souris, la toxicité des anions pouvait obéir à une relation comparable ou non à celle précédemment trouvée avec les cations.

Réalisée sur la Souris (Swiss, albinos, mâle, de 20 à 25 g), cette étude a nécessité l'emploi de 3 000 animaux environ. Le critère de toxicité choisi a été la DL_{50} au 30e jour ($DL_{50}/30$) établie par la méthode statistique graphique (4) sur papier logarithme-probit (5) exprimée avec les écarts types (6) en milliatomes-grammes d'élément par kilogramme corporel.

TABLEAU I.

Sel utilisé.	$DL_{50}/30$ (mg de sel/kg de souris).	Sel utilisé.	$DL_{50}/30$ (mg de sel/kg de souris).
NaF	49,00	Na_2SeO_4, $10H_2O$	18,45
$NaCl$	2 603,25	Na_2TeO_3, $5H_2O$	7,48
$NaClO_3$	598,12	Na_2TeO_4, $2H_2O$	73,87
$NaClO_4$	550,80	$NaNO_2$	158,70
$NaBr$, $2H_2O$	5 488,13	$NaNO_3$	2 975,00
$NaBrO_3$	140,35	NaH_2PO_2	1 584,00
NaI	869,42	Na_2HPO_3, $5H_2O$	2 052,00
$NaIO_3$, $5H_2O$	86,37	Na_2HPO_4, $12H_2O$	429,80
$NaIO_4$	57,75	Na_2AsO_2	1,17
$NaOH$	40,00	Na_3AsO_4, $7H_2O$	9,33
Na_2S, $9H_2O$	52,84	$NaCN$	4,90
Na_2SO_3, $7H_2O$	277,20	Na_2CO_3	116,60
Na_2SO_4	3337,00	$Na_2B_4O_7$, $7H_2O$	450,08
$NaHSO_4$, H_2O	193,32	$NaBO_3$, $4H_2O$	538,37
$Na_2S_2O_8$	226,22	Na_2CrO_4	32,40
Na_2Se	3,99	Na_2MoO_4, $2H_2O$	133,07
Na_2SeO_3, $5H_2O$	9,21		

Les sels utilisés sont tous d'origine commerciale (réactifs purs); il s'agit de sels de sodium dont les solutions aqueuses ont été préparées extemporanément à des concentrations calculées de façon à injecter dans tous les cas, par voie intrapéritonéale, un volume identique (0,40 ml par souris de 20 g).

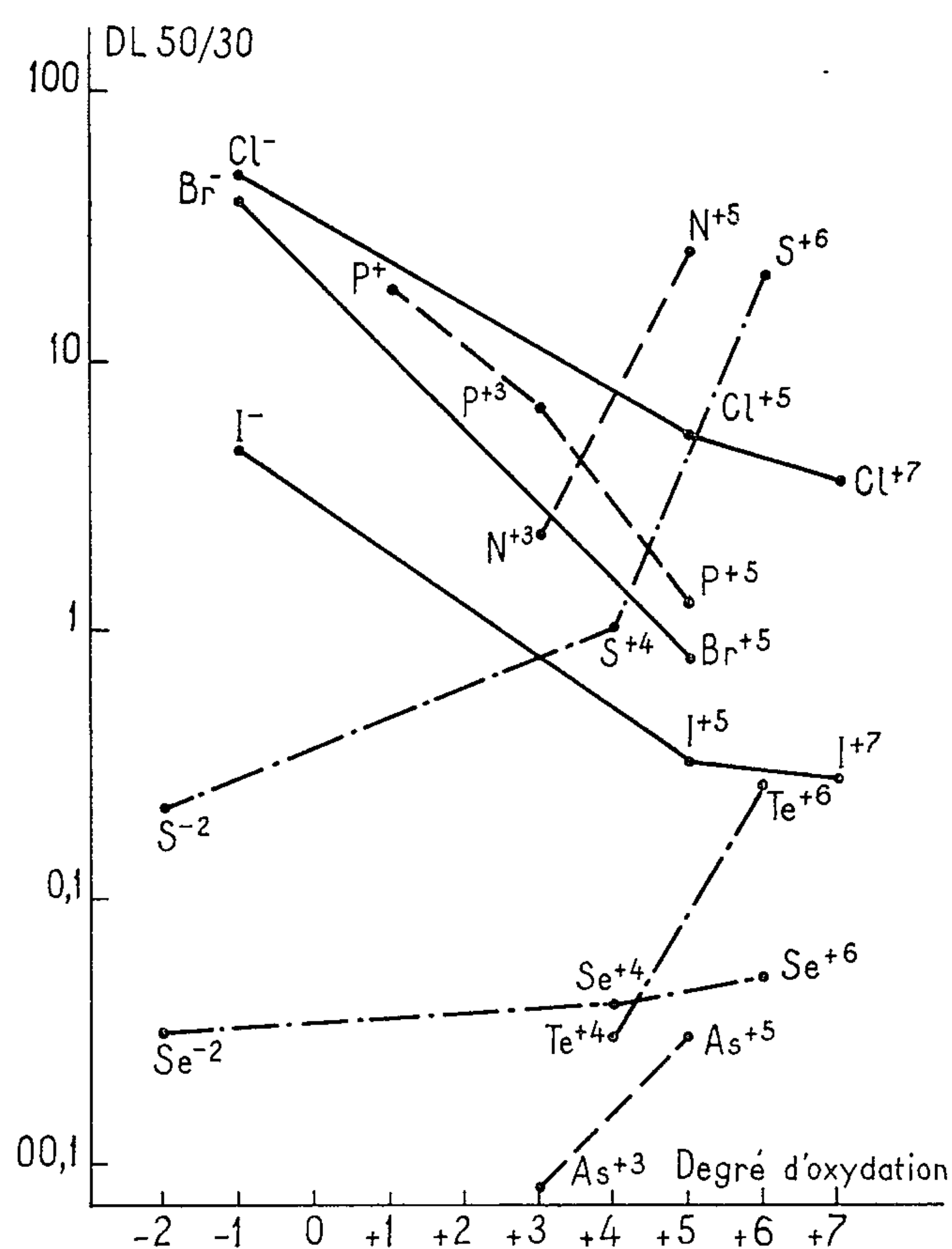
TABLEAU II.

Élément de base.			
Degré d'oxydation.	Forme anionique.	$DL_{50}/30$ (mat-g d'élément de base).	Toxicité relative.
Cl^-	Cl^-	44,500 ± 0,72	1
Br^-	Br^-	39,500 ± 0,50	1,12
N^{+5}	NO_3^-	35,000 ± 0,80	1,27
S^{+6}	SO_4^{--}	23,500 ± 0,50	1,89
P^+	$H_2PO_2^-$	18,000 ± 0,80	2,47
P^{+3}	HPO_3^{--}	9,500 ± 1,28	4,68
I^-	I^-	5,800 ± 0,66	7,67
Cl^{+5}	ClO_3^-	5,600 ± 0,60	7,95
B^{+3}	$B_4O_7^{--}$	4,720 ± 0,26	9,43
Cl^{+7}	ClO_4^-	4,500 ± 0,48	9,89
B^{+5}	BO_3^-	3,500 ± 0,34	12,71
N^{+3}	NO_2^-	2,300 ± 0,18	19,36
S^{+7}	$S_2O_8^{--}$	1,900 ± 0,10	23,42
S^{+6}	HSO_4^-	1,400 ± 0,05	31,80
P^{+5}	HPO_4^-	1,200 ± 0,10	37,10
S^{+4}	SO_3^{--}	1,100 ± 0,11	40,47
C^{+4}	CO_3^{--}	1,100 ± 0,04	40,47
F^-	F^-	1,000 ± 0,15	44,50
O^{-2}	OH^-	1,000 ± 0,05	44,50
Br^{+5}	BrO_3^-	0,930 ± 0,06	47,87
Mo^{+6}	MoO_4^{--}	0,550 ± 0,04	80,91
I^{+5}	IO_3^-	0,300 ± 0,03	148,40
I^{+7}	IO_4^-	0,270 ± 0,02	164,88
Te^{+6}	TeO_4^{--}	0,270 ± 0,03	164,88
S^{-2}	S^{--}	0,220 ± 0,05	202,36
Cr^{+6}	CrO_4^{--}	0,200 ± 0,04	222,50
C^{-4}	CN^-	0,100 ± 0,02	445,20
Se^{+6}	SeO_4^{--}	0,050 ± 0,01	890,40
Se^{+4}	SeO_3^{--}	0,035 ± 0,01	1 272,00
Se^{-2}	Se^{--}	0,032 ± 0,005	1 391,25
As^{+5}	AsO_4^{---}	0,030 ± 0,005	1 484,00
Te^{+4}	TeO_3^{--}	0,024 ± 0,002	1 855,00
As^{+3}	AsO_2^-	0,009 ± 0,000 2	4 946,66

Deux cas particuliers doivent être signalés : le séléniure de sodium, corps très autoxydable, a été dissous dans de l'eau distillée préalablement désoxygénée par le vide et par un courant d'azote, et les solutions ont été conservées en ampoules scellées sous atmosphère inerte (azote); par suite de la faible solubilité du perborate de sodium, il a été injecté un volume double de solution, soit 0,80 ml par souris de 20 g.

Les résultats obtenus, $DL_{50}/30$ exprimés en milligrammes de sel par kilogramme de souris, sont réunis dans le tableau I.

Il nous a paru toutefois intéressant d'évaluer les DL_{50} en milliatomes-grammes (mat-g) de l'élément de base compte tenu de son degré d'oxydation et d'établir les toxicités relatives par rapport à celle de l'ion chlorure prise comme unité. Ces valeurs sont portées en suivant l'ordre des toxicités croissantes dans le tableau II.



Nous n'avons pas pu retrouver avec les anions, comme pour les cations, une périodicité de la toxicité en fonction du numéro atomique. Cependant, l'interprétation graphique des résultats (*fig.* 1 : échelle semi-logarithmique) permet d'observer qu'il existe avec les éléments des groupes V*b*, VI*b* et VII*b* de la classification périodique une correspondance dans l'accroissement de la toxicité en fonction du degré d'oxydation.

La toxicité des éléments du groupe VII*b*, c'est-à-dire des halogènes, est une fonction croissante du degré d'oxydation; par contre, la toxicité des éléments de la famille de l'oxygène et de l'azote est une fonction décroissante, exception faite des composés du phosphore dont l'effet toxique suit une évolution parallèle à celle des dérivés halogénés.

(*) Séance du 24 juin 1963.
(1) P. Bienvenu, C. Nofre et A. Cier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1043.
(2) A. P. Mathews, *Amer. J. Physiol.*, 10, 1903, p. 290.
(3) J. R. E. Jones, *J. Exp. Biol.*, 18, 1941, p. 170.
(4) L. C. Miller et M. L. Tainter, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 57, 1944, p. 261.
(5) P. Bonet-Maury, *C. R. Soc. Biol.*, 137, 1943, p. 400.
(6) J. T. Lichtfield et J. W. Fertig, *Bull. John Hopkins Hosp.*, 69, 1941, p. 276.

(*Centre de Recherches du Service de Santé des Armées,*
Division de Chimie et Pharmacologie,
108, *boulevard Pinel, Lyon,* 3e.)

GÉNÉTIQUE MICROBIENNE. — *Intégration réversible de l'épisome sexuel* F' *chez* Escherichia coli K 12 (1). Note (*) de MM. **François Cuzin** et **François Jacob**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

A partir de bactéries mutées, dont l'épisome *F'* ne se multiplie pas à l'état autonome à haute température, des clones *Hfr* ont été sélectionnés, soit à haute température, soit à basse température en présence d'acridine. Les mécanismes de l'intégration de l'épisome et du transfert chromosomique par les souches *I* peuvent être déduits des propriétés de ces souches.

L'épisome sexuel d'*Escherichia coli* K 12, à l'état autonome, confère à la bactérie qui le porte (F^+) la capacité de s'apparier avec une bactérie F^- et de lui transférer à haute fréquence l'épisome *F*. L'intégration de l'épisome et du chromosome crée un nouveau type de bactérie mâle (*Hfr*), qui transfert à haute fréquence un ensemble orienté de gènes chromosomiques, mais ne transfert pas l'épisome *F* autonome [2]. Un troisième type sexuel, type intermédiaire (*I*), a été plus récemment observé [3]; les bactéries *I* transfèrent par croisement l'épisome à l'état autonome avec la même efficacité que les bactéries F^+; comme les bactéries *Hfr* d'autre part, mais avec une fréquence 10 fois moindre, elles transfèrent une séquence chromosomique caractéristique. Tous ces caractères sont simultanément acquis par les bactéries qui reçoivent par conjugaison l'épisome d'une bactérie *I* (épisome modifié *F'*).

Cet épisome modifié est porteur d'un segment chromosomique (comprenant éventuellement des marqueurs génétiques, par exemple les gènes *Lac*) qui lui permet d'être intégré en un point déterminé du chromosome [3]. Cette intégration, probablement réversible, aboutirait à un état *Hfr* transitoire dans une fraction des bactéries *I*. Nous avons pu étudier directement les variants *Hfr* de bactéries *I* dont l'épisome, à la suite d'une mutation, ne se multiplie pas à haute température [4].

L'épisome mutant (F_t-Lac^+) n'est pas reproduit à 42°; il est dilué au cours de la multiplication bactérienne; on observe régulièrement, après culture à 42° d'un clone Lac^-/F_t-Lac^+, qu'une fraction (5 à 15 %) des bactéries perpétuent le caractère Lac^+. Une fraction de ces variants Lac^+ thermostables sont des recombinants haploïdes F^-; une autre fraction est constituée de bactéries diploïdes pour la région *Lac*, qui gardent le facteur *F*. Cette dernière classe présente des propriétés particulières :

1° ces bactéries ne transfèrent pas à haute fréquence l'épisome autonome aux bactéries F^-;

2° elles portent une duplication du segment chromosomique *Lac* : obtenues à partir d'une souche y^-z^+/y^+z^+, elles ségrègent à faible taux (moins de 1 %) des clones haploïdes y^-z^+ et y^+z^+; elles synthétisent deux fois la quantité de β-galactosidase produite par une souche haploïde;

lors des croisements, elles transfèrent indépendamment les segments y^-z^+ et y^+z^+;

3° ces bactéries transfèrent avec une fréquence accrue (2 à 10 fois par rapport à la souche *I*) une séquence chromosomique qui, suivant les clones, est [5] :

(*a*) *O Lac*(y^+z^+) *Pro T L* ... *Gal Ade Lac*(y^-z^+) *F*

ou

(*b*) *O Lac*(y^-z^+) *Pro T L* ... *Gal Ade Lac*(y^+z^+) *F*;

le caractère y^+z^+ (ou y^-z^+) est le premier marqueur transféré : ceci est clairement montré par interruption du croisement à divers temps (par agitation mécanique); les recombinants *Lac* ainsi produits sont de type sexuel F^-; on observe un haut degré de liaison entre *Lac* et *Pro*; enfin, une fraction des recombinants sélectionnés pour le marqueur subterminal *Ade* reçoivent les gènes y^-z^+ (dans le cas où la séquence transférée débute par y^+z^+); on peut rendre compte du transfert de l'une ou l'autre des séquences (*a*) et (*b*), en supposant que l'intégration de l'épisome a lieu par recombinaison avec le chromosome : selon que la recombinaison aura lieu d'un côté ou de l'autre du marqueur *Lac*, on obtiendra l'un ou l'autre des deux types *Hfr*;

4° l'intégration de l'épisome est réversible : une culture à 42° d'un *Hfr* diploïde est diluée et étalée sur des boîtes laissées ensuite à 30°; après croissance des colonies, les boîtes sont répliquées en deux exemplaires sur milieu indicateur (EMB-lactose); on compare les deux répliques laissées 20 h respectivement à 30 et 42° : 0,1 à 0,5 % des colonies sont Lac^- à 42° bien que Lac^+ à 30°; ces bactéries portent l'épisome à l'état autonome.

L'intégration du facteur *F* permet donc sa réplication à haute température dans des conditions où celle-ci n'a pas lieu à l'état autonome. De même, nous avons pu vérifier que les composés d'acridine, qui empêchent la reproduction du facteur sexuel autonome [6], sont sans effet sur les formes *Hfr* thermorésistantes des mutants F_t; inversement, en présence d'acridine, il est possible de sélectionner parmi des bactéries F_t-Lac^+ cultivées à 30°, les deux types thermorésistants de bactéries Lac^+ (recombinants haploïdes F^- et *Hfr* diploïdes).

Les mutants épisomiques à réplication thermosensible permettent donc de sélectionner les formes *Hfr* transitoires qui apparaissent parmi les bactéries *I*; chez les bactéries *F*-Lac^+ de type sauvage, une sélection analogue est possible par les acridines; nous avons pu isoler, à partir de bactéries *F*-Lac^+, des clones qui conservent le caractère Lac^+ après croissance en présence d'acridine; ces bactéries montrent des propriétés similaires à celles de variants *Hfr* thermorésistants, mais leur stabilité est moindre : on observe un plus fort taux de réversion vers la forme autonome (sensible à l'acridine).

Le mécanisme qui assure le transfert des gènes chromosomiques dans les souches *I* est donc formellement analogue à celui qui, chez les bactéries F^+, donne naissance aux variants *Hfr* typiques; il s'en distingue cependant parce que le point d'intégration est déterminé, la fréquence de l'intégration, élevée, le retour à l'état autonome, fréquent. Ce processus d'intégration réversible à haute fréquence rappelle celui observé par A. Richter par infection d'une bactérie portant un chromosome modifié par un épisome *F* de type sauvage (7).

Les caractères des clones *Hfr* étudiés suggèrent que l'intégration du facteur sexuel est la conséquence d'une recombinaison génétique entre épisome et chromosome. Cette recombinaison permet la réplication de l'épisome aux températures élevées ou en présence d'acridine : le mécanisme génétiquement déterminé par *F* qui règle sa multiplication autonome (8) semble ne plus intervenir; l'épisome et le chromosome forment alors une seule unité de réplication (un seul *réplicon*).

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique et du Fonds de Développement à la Recherche Scientifique et Technique ainsi que l'Institut Pasteur.

(2) E. L. Wollman et F. Jacob, *La sexualité des bactéries*, Masson, Paris, 1959.

(3) F. Jacob et E. A. Adelberg, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 189; E. A. Adelberg et S. N. Burns, *J. Bact.*, 79, 1960, p. 321.

(4) F. Cuzin et F. Jacob, 11e *Int. Cong. of Genetics*, La Haye, 1963 (sous presse).

(5) Gènes de fermentation du lactose (*Lac*) [production de galactoside-perméase (*y*), de β-galactosidase (*z*)], fermentation du galactose (*Gal*), synthèse de la proline (*Pro*), thréonine (*T*), leucine (*L*), de l'adénine (*Ade*)].

(6) Y. Hirota, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 46, 1960, p. 57.

(7) A. Richter, *Genet. Res. Camb.*, 2, 1961, p. 333.

(8) F. Jacob, S. Brenner et F. Cuzin, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963 (sous presse).

(*Service de Génétique microbienne de l'Institut Pasteur, Paris.*)

IMMUNOLOGIE. — *Anticorps anti-poly I spécifiques et anticorps anti-RNA dans les sérums de sujets immunisés ou non contre les ribosomes* [1]. Note (*) de M. **Jacques Panijel**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les anticorps anti-poly I du sérum de cheval « anti-RNA » [4] se distinguent à de nombreux points de vue des anticorps anti-poly A.

1. *Nature des polynucléotides précipités.* — Les préparations anti-poly A [5] épuisées par le poly I (AI⁻) ou le poly U (AU⁻) ne précipitent plus le poly A ni le poly C ni les RNA [2]. Les préparations anti-poly I et anti-poly U épuisées par le poly A (IA^- et UA^-) précipitent le poly I et le poly U (tableau I), mais plus le poly C, ni les RNA.

Tableau I.

	Anticorps "I A⁻" (770 µg/ml)			Anticorps "U A⁻" (600 µg/ml)		
	µg/ml de poly. ajouté	% de poly. précipité	µg/ml protéines dans le précipité	µg/ml de poly. ajouté	% de poly. précipité	µg/ml protéines dans le précipité
Poly I	71	60	173	71	60	198
	173	53	173	200	38.5	240
	307	50	265	307	44	219
Poly U	68	14	36	57	20	115
	170	4	63	170	14	187
	377	2.7	79	330	13.5	280

2. *Répartition des anticorps dans les globulines sériques du cheval immunisé.* — *a.* Pour une même quantité de protéines sériques, la fraction précipitée à 33 % de saturation en sulfate d'ammonium (F 33) contient deux fois plus d'anticorps anti-poly I et anti-poly U que d'anticorps anti-poly A tandis que, pour la fraction précipitée entre 33 et 50 % de saturation (F 50) les quantités des divers anticorps sont du même ordre.

b. F 50 contient plus d'anticorps anti-poly A que F 33 et précipite deux fois mieux le poly A. De même, les RNA sont nettement mieux précipités par F 50 que par F 33.

c. Les anticorps de F 33 et de F 50 sédimentent en 12 h à 100 000 g : à concentrations égales en protéines, F 50 sédimenté précipite quatre fois plus de poly A et trois fois moins de poly I que F 33 sédimenté.

3. *Présence d'anticorps anti-poly I* spécifiques dans les sérums d'animaux non traités.* — Nous avons montré que des animaux considérés comme « normaux » peuvent subir une auto-immunisation spontanée due à la libération de ribosomes autologues [7]. Les anticorps ainsi formés, qui réagissent avec des ribosomes hétérologues, ne précipitent que très faiblement les RNA : nous étions tenté d'attribuer ce résultat aux effets de la RNase sérique et avons recherché dans de tels sérums la présence des

anticorps anti-poly I et anti-poly A. Les résultats sont les suivants :

a. Aucun des sérums expérimentés, « normaux » ou pathologiques, ne précipite notablement ni le poly A, ni le poly U, ni les RNA ribosomiaux ou solubles. Par contre, le poly I est précipité [(3), (5)] avec, pour les sérums humains, un pourcentage de précipitation plus élevé dans le cas de certaines affections pathologiques (tableau II).

TABLEAU II.

Nature du sérum	µg/ml de poly I ajouté	% de poly I précipité	µg/ml de protéines dans le précipité
Sérums humains normaux :			
C	120	28	175
D	120	32	225
P	120	32	170
66520	146	19	133
66527	146	22	133
Sérums humains pathologiques :			
32739 hépatite à virus	146	15	112
37740 "	146	17	204
3 leucémie myéloïde acutisée	120	38	125
4 leucémie myéloïde chronique acutisée	120	45	205
5 anémie par hémorragie	120	45	240
6 cancer des bronches	120	40	115
12 maladie de Hodgkin	120	40	205
16 leucémie monoblastique	120	40	190
18 lymphoblastosarcome	120	60	270
Sérum de cheval N°482 non immunisé	54	49	120
"	115	50	180
"	208	38	410

b. Les anticorps anti-poly I* du sérum de cheval non immunisé contre les ribosomes sont plus abondants dans la fraction F 33 que dans la fraction F 50.

c. Les anticorps anti-poly I*, obtenus en dissociant les précipités du poly I par le sérum de cheval 482 non immunisé, ou par le sérum humain « normal », ne précipitent ni le poly A ni le RNA mais seulement le poly I (tableau III). Ce n'est donc pas à la RNase sérique qu'il faut attribuer la non-précipitation des RNA dans ce cas.

4. *Comportement des anticorps anti-poly I* spécifiques.* — *a.* Les divers RNA solubles ou ribosomiaux et le poly C inhibent la précipitation du poly I par les anticorps anti-poly I* (tableau IV). De même, le poly A, et dans certaines conditions, les ribosomes eux-mêmes (6).

b. Les anticorps anti-poly I* spécifiques se fixant sur un motif caractéristique du polynucléotide laissent libres d'autres sites antigéniques offrant une certaine affinité pour d'autres anticorps. Ainsi un précipité de poly I par l'anti-poly I* spécifique contenant 40 µg de protéines est encore capable de fixer 112 µg de protéines anticorps contenues dans une préparation anti-poly A, alors qu'au contraire, les précipités de poly A ou de poly U par la préparation globale anti-poly I se dissocient après remise en suspension dans la préparation anti-poly A.

c. Les expériences précédentes ont été effectuées à l'aide d'une préparation de poly I « ordonnée » On obtient des résultats analogues avec un poly I « non ordonné ». Cependant les pourcentages de précipitation du poly I « ordonné » sont en moyenne deux fois supérieurs à ceux du poly I « non ordonné » (tableau V); la quantité de protéines présentes dans les précipités ne varie pas sensiblement dans le cas des préparations anti-poly A ou anti-poly I; par contre, avec les anticorps anti-poly I* spécifiques, la quantité de protéines est plus faible avec le poly I « non ordonné » qu'avec le poly I « ordonné ».

TABLEAU III.

Anticorps mis en réaction	µg/ml de polynucléotide ajouté	% de polynucléotide précipité	µg/ml de protéines dans le précipité
Anticorps anti-Poly I du sérum humain "normal" 66500 (500 µg/ml)	Poly I :		
	128	40	104
	200	24	120
	400	11	91
	Poly A :		
	136	7	92
	170	9	80
	230	4.5	54
Anticorps anti-Poly I du sérum de cheval 482 non immunisé (2 mg/ml)	Poly I :		
	107	44	275
	200	41	290
	400	14	270
	Poly A :		
	113	-	-
	230	2	40

TABLEAU IV.

µg de poly I ajouté	% de poly I précipité par mg d'anticorps "IA⁻"	Pourcentage d'inhibition	
		par le RNA (rib. foie de lapin) (1 mg/ml)	par le poly cyt (606 µg/ml)
27	100	83	86
54	83	64	92
126	69	52	85

L'ensemble des résultats précédents s'explique de façon satisfaisante si l'on admet que les préparations d'anticorps obtenues à partir des précipités de polynucléotides par le « sérum anti-RNA » sont des mélanges d'anticorps ayant chacun une affinité pour un motif antigénique dépendant moins de la nature des nucléotides que de la structure secondaire, et qui peut être commun ou non à divers polynucléotides. Le tableau VI rend compte de cette hypothèse selon laquelle, notamment, seuls les anticorps anti-« I. A. U. » précipiteraient les RNA. Ceux-ci apparaîtraient progressivement au cours de l'immunisation, notamment dans la fraction F 50. On peut alors imaginer que la formation d'anticorps anti-poly I* spécifiques

constituerait une étape préliminaire dans l'acquisition de la spécificité complexe anti-« I. A. U. », seule capable de permettre la précipitation des RNA, solubles ou ribosomiaux.

µg/ml de polyI ajouté	Anticorps anti-I (1 mg/ml)		Anticorps anti-A (1 mg/ml)		Anticorps "IA⁻" (1 mg/ml)	
	% de précipitation	µg/ml protéines dans le précipité	% de précipitation	µg/ml protéines dans le précipité	% de précipitation	µg/ml protéines dans le précipité
Poly I ord.						
40	87	350	97	430	83	78
188	64	440	70	490	50	97
450	55	570	62	552	45	106
635	45	598	60	582	36	196
Poly I non ord.						
44	79	323	86	368	34	17
176	36	472	49	430	26	34
406	46	440	38	444	20	45
625	22	570	30	460	20	90

TABLEAU V.

Nature de la préparation obtenue à partir du sérum "anti-RNA"	anticorps présents* dans la préparation	polynucléotide utilisé pour l'épuisement	anticorps* résiduels après épuisement	polynucléotides précipitables après épuisement
"Anti-poly I"	(IA)**+ IU + IAU+ I	U	(IA) + I	(A) – I
"	"	I	–	–
"	"	A	IU + I	I – U
"Anti-poly U"	IU + IAU	U	–	–
"	"	I	–	–
"	"	A	IU	I – U
"Anti-poly A"	IAU	U	–	–
"	"	I	–	–
"	"	A	–	–

TABLEAU VI.

(*) Désignés par l'initiale des polynucléotides présentant un motif antigénique donné.
(**) Présents en très faible quantité.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) Travail effectué avec l'aide d'une subvention de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique au titre de la Biologie moléculaire.

(2) Ici, et dans tout ce qui suit, il s'agit des RNA solubles ou ribosomiaux de foie de lapin, ou de levure.

(3) E. BARBU et J.-P. DANDEU, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2548.
(4) J. PANIJEL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4130.
(5) J. PANIJEL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4540.
(6) J. PANIJEL (à paraître).
(7) J. PANIJEL, E. BARBU et G. QUASH, *La tolérance acquise et la tolérance naturelle* (*Colloque du C. N. R. S.*, Royaumont, juin 1962, p. 307).

(*Institut Pasteur, Paris.*)

IMMUNOLOGIE. — *Caractères électrophorétiques et immunologiques des anticorps antidiphtériques du Rat.* Note (*) de MM. **Edgar Hans Relyveld** et **Marcel Raynaud**, présentée par M. André-Romain Prévot.

Les anticorps antidiphtériques de Rat ont une mobilité électrophorétique de $-2.10^{-5}\ cm^2.V^{-1}.cm^{-1}$ et sont distincts des γ-globulines lentes. Les sérums de Rat présentent un rapport *in vivo/in vitro* élevé, la courbe de précipitation quantitative est du type intermédiaire.

Les techniques habituelles d'électrophorèse en veine liquide, et l'analyse immuno-électrophorétique selon Grabar et Williams ([1]), ont montré que chez le Cheval, les anticorps sont, au début de l'hyperimmunisation, principalement associés aux γ-globulines du sérum et aux β_2-globulines en fin d'hyperimmunisation [([2]), ([3]), ([4]), ([5])]. Les anticorps sont chez le Lapin, toujours présents dans les γ-globulines, même après une hyperimmunisation très prolongée ([5]) et sont chez le Mouton d'un type particulier, associés aux globulines-S ([6]).

Nous avons étudié la formation d'anticorps chez le Rat; cet animal est en effet employé pour de nombreuses études dans lesquelles les phénomènes immunitaires jouent un rôle important, c'est-à-dire les transplantations, les phénomènes d'immuno-tolérance, le rôle du thymus, etc. Le Rat est aussi peu sensible à la toxine diphtérique ([7]). Une toxine diphtérique pure cristallisée ([5]) titrant 3 000 UF/mg N a été employée. Une solution de cette toxine titrant 1 100 UF/ml avait une activité de 30 000 DMM/ml pour le Cobaye et 37,5 DMM/ml pour le Rat. Il faut donc environ 800 fois plus de cette toxine pour tuer un rat qu'un cobaye. Une deuxième solution de la même toxine ayant vieilli à la glacière et subi une baisse de toxicité, titrait 800 UF/ml et avait pour le Cobaye une activité de 10 000 DMM/ml et pour le Rat, de 10 DMM/ml. Vingt rats ont été hyperimmunisés avec ces deux préparations de toxine adsorbée sur phosphate de calcium en commençant par la dernière préparation. Les animaux ont reçu pendant une période allant du 30 octobre 1962 au 14 décembre 1962, deux injections par semaine; les doses variaient de 5 à 200 UF.

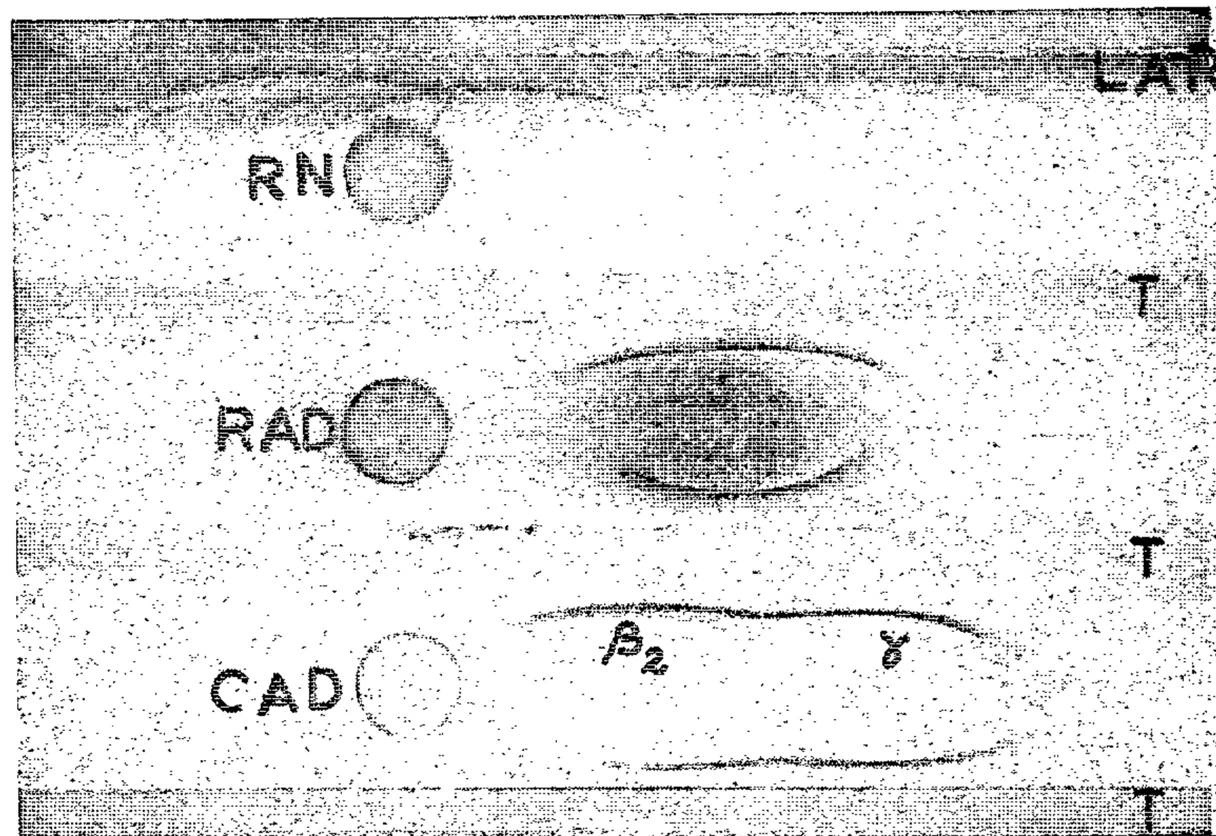
Les saignées effectuées 6 jours après la dernière injection ont été réunies en pool; le titre de sérum *in vitro* était de 30 UF/ml et *in vivo* de 60 UA/ml (titrage effectué au niveau Lr/10, sur lapin). Les sérums antidiphtériques de Rat présentent donc, comme certaines γ-globulines Cheval [([2]), ([3]), ([5])] et comme les sérums de Mouton ([6]), la caractéristique d'avoir un rapport *in vivo/in vitro* élevé. Notons aussi que ces animaux étaient dépourvus

d'une immunité de base; on obtient en effet, dans ce cas, chez le Cheval, pour le même rapport, une valeur très basse ([4]).

L'étude quantitative de la réaction toxine-antitoxine a montré que la courbe de précipitation n'est ni du type précipitine, ni du type floculation ([5]). On observe, comme avec les β_2-globulines de Cheval, une zone rectiligne, mais le précipité est peu soluble en excès d'anticorps. Des faits analogues ont été observés avec les sérums de Mouton ([6]).

Les divers constituants du sérum de Rat ont été mis en évidence après l'électrophorèse, à l'aide de plusieurs sérums de Lapin antisérum de Rat (L. A. R.), et classés d'après Escribano et Grabar ([7]). Les anticorps ont été détectés à l'aide de la toxine pure, diffusant à partir des rigoles latérales. On observe très nettement (*fig.* 1), que les anticorps de Rat ne se trouvent pas dans la fraction sérique correspondant aux γ-globulines lentes. La ligne de précipitation de la réaction toxine-antitoxine se trouve en effet dans la zone des lignes β_{2a} (sidérophiline) et β_{2A}. La mobilité électrophorétique des anticorps a été calculée pour le sommet de l'arc de précipitation et est de -2.10^{-5} cm^2.V^{-1}.cm^{-1} (tampon véronal : $\Gamma/2 = 0,1$, pH 8,2).

Ces résultats inédits montrent donc que les anticorps de Rat sont d'un type particulier; leur étude présente un intérêt évident et fera l'objet d'une publication plus détaillée.



Analyse immuno-électrophorétique.

R. N., sérum de Rat normal; R. A. D., sérum de Rat antidiphtérique; C. A. D., sérum de Cheval antidiphtérique contenant des anticorps de type β_2 et de type γ; T, toxine diphtérique; L. A. R., sérum de Lapin antisérum de Rat.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

([1]) P. Grabar et P. Burtin, *L'analyse immuno-électrophorétique*, 1 volume, Masson, Paris, 1960.

([2]) R. A. Kekwick et B. R. Record, *Brit. J. Exp. Path.*, 22, 1941, p. 29.

([3]) E. H. RELYVELD, O. GIRARD, R. CORVAZIER et M. RAYNAUD, *Ann. Inst. Pasteur*, 92, 1957, p. 631.

([4]) M. RAYNAUD, E. H. RELYVELD, O. GIRARD et R. CORBAZIER, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 129.

([5]) E. H. RELYVELD, *Toxine et antitoxine diphtériques, Étude immunologique*, 1 volume, Hermann, Paris, 1959.

([6]) E. H. RELYVELD, A. J. VAN TRIET et M. RAYNAUD, *Antonie van Leeuwenkoek*, 25, 1959, p. 369 et 26, 1960, p. 349.

([7]) G. S. WILSON et A. A. MILES, *Topley and Wilson's Principles of Bacteriology and Immunity*, 2 volumes, Edward Arnold (Publishers) Ltd, London, 1955.

([8]) E. H. RELYVELD et M. RAYNAUD, *Ann. Inst. Pasteur*, 93, 1957, p. 246.

([9]) M. J. ESCRIBANO et P. GRABAR, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 206.

(*Service d'Immunochimie,*
Institut Pasteur, Garches, Seine-et-Oise.)

IMMUNOCHIMIE. — *Une nouvelle forme d'allotypie des globulines γ du sérum de Lapin, apparemment liée à la fonction et à la spécificité anticorps.* Note (*) de M. **Jacques Oudin** et Mlle **Mauricette Michel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les injections, à des lapins, de bactéries (*Salmonella Typhi*) traitées par l'immunsérum d'un lapin donné, ont fait apparaître chez certains d'entre eux des anticorps qui précipitaient l'immunsérum de ce lapin, mais non son sérum prélevé avant immunisation antityphoïdique, ni après immunisation antipneumococcique, ni les sérums immuns ou non immuns des autres lapins.

Deux lapins, désignés par ST-1 et ST-2, ont été immunisés contre *Salmonella Typhi* 0-901 (S. T.) par trois injections intraveineuses de 0,5, 1 et 2 ml d'une suspension de bactéries vivantes (10^9 par millilitre). Les saignées (une et deux semaines après la dernière injection) ont servi à l'immunisation suivante.

Des bactéries tuées ont été mises en contact avec du sérum, préalablement chauffé 1 h à 56°C, de l'une des deux premières saignées de l'un des deux lapins ci-dessus, dans les proportions de 1/25 de millilitre de suspension (10^9 bactéries/ml) pour un volume de 0,5 à 2,5 ml de sérum ou du liquide surnageant de la centrifugation d'un mélange antérieur de sérum et de suspension bactérienne. Des injections de bactéries ainsi traitées par les immunsérums des lapins ST-1 et ST-2 et lavées ont été faites respectivement à deux groupes (groupes I et II) de quatre lapins chacun. Ces lapins ont reçu 24 injections au rythme de 2 par semaine (une intraveineuse et une intrapéritonéale) interrompues pour une semaine en vue de saignées faites 6 et 8 jours après les 8e, 12e, 16e, 20e et 24e injections [1].

Tableau I.

Réactions de précipitation à l'interface en milieu liquide.

Lapins immunisés par le matériel prélevé chez les lapins ST-1 et ST-2.	Lapins donneurs de matériel immunisant.							
	ST-1.				ST-2.			
	S I(N) (*).	S II-IV(T).	S V.	S VI(P).	S I(N).	S II-IV(T).	S V.	S VI(P).
L I-A (anti-ST-1)...	o (**)	+ (**)	o	o	o (**)	o (**)	o	o
L II-A (anti-ST-2)...	o (**)	o (**)	o	o	o (**)	+ (**)	o	o
L II-B (anti-ST-2)...	o	o	o	o	o	+	o	o

(*) S I, S II, ... sont les saignées successives, respectivement : avant toute immunisation (N, sérum « neuf »), après immunisation antityphoïdique (T), 11 mois après cette immunisation (S V), et après immunisation anti-pneumococcique (P).

(**) Anaphylaxie cutanée passive chez le Cobaye : mêmes résultats que ceux de la précipitation.

Des propriétés précipitantes sont apparues chez un lapin du groupe I (soit L I-A ce lapin) après la 12[e] injection, et chez deux lapins du groupe II (soit L II-A et L II-B ces deux lapins) respectivement après la 12[e] et la 20[e] injection et se sont maintenues au cours des saignées ultérieures (*fig.* 1 et tableau I). L'immunsérum du lapin L I-A était précipitant à l'égard de l'immunsérum antityphoïdique du lapin ST-1, mais ne précipitait ni le sérum prélevé chez le lapin ST-1 avant l'immunisation, ni le sérum immun ou non immun du lapin ST-2. De même, les immunsérums L II-A et L II-B (ce dernier plus faible) n'étaient précipitants qu'à l'égard de l'immunsérum ST-2. La réaction des immunsérums des lapins L I-A et L II-A était aussi négative avec les 17 autres sérums antityphoïdiques de lapins avec lesquels elle a été tentée.

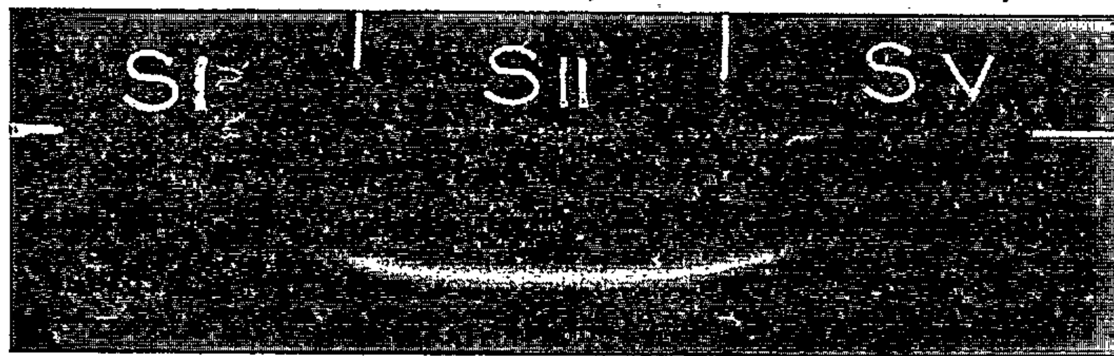


Fig. 1. — Réaction en milieu gélifié — diffusion double en cuve à faces parallèles (2) — de l'immunsérum du lapin L I-A avec trois échantillons différents de sérum du lapin ST-1 (*voir* tableau I) : S I, saignée avant toute immunisation; S II, saignée aussitôt après l'immunisation antityphoïdique; S V, saignée 11 mois après l'immunisation antityphoïdique. L'immunsérum ne précipite qu'avec S II. Les traits blancs horizontaux indiquent l'interface entre le gel vierge et les trois couches gélosées S I, S II, S V; les deux traits blancs verticaux, les interfaces entre ces trois couches.

Ces réactions indiquent que *des conditions de deux sortes devaient être réalisées par le matériel précipitable* pour qu'il réagisse avec un des immunsérums des lapins L I-A, L II-A et L II-B.

I. *Certaines de ces conditions sont liées à l'individualité du lapin chez qui le matériel immunisant a été prélevé (ce qui rattache le phénomène à l'allotypie) et sont probablement sous la dépendance d'un déterminisme génétique.*

II. *Il semble que le matériel précipitable doive être doué de la fonction anticorps avec une spécificité donnée, qui paraît ainsi jouer un rôle dans sa spécificité antigénique.* Un certain nombre de réactions ont été entreprises en vue de préciser les conditions de cette deuxième sorte, en lesquelles réside l'aspect nouveau du phénomène.

a. La précipitation des immunsérums de ST-1 *et* ST-2 *par les immunsérums de* L I-A *et* L II-A *apparaît bien comme une réaction antigène-anticorps.* — 1° Le chauffage des immunsérums de ces deux derniers lapins pendant 30 mn à 56°C ne fait pas disparaître la précipitation, mais

il la diminue, en milieu liquide ou en milieu gélifié, d'une manière plus ou moins appréciable. 2° Par l'anaphylaxie cutanée passive chez le Cobaye ([3]), l'immunsérum du lapin L I-A, pur ou dilué 1/10, donne une réaction forte avec le sérum anti-S. T. du lapin ST-1, mais non avec le sérum non immun du même lapin ni avec les sérums prélevés avant ou après immunisation du lapin ST-2. De même, l'immunsérum du lapin L II-A ne réagit qu'avec le sérum anti-S. T. du lapin ST-2 (tableau I).

b. Le matériel précipitable ne paraît pas pouvoir être un produit d'origine bactérienne qui aurait persisté dans la circulation des animaux ST-1 *et* ST-2. — Cette explication, qui soulèverait des objections d'ordre quantitatif en raison du poids total faible des bactéries injectées, ne rendrait pas compte de l'inaptitude de chacun des immunsérums des lapins L I-A, L II-A et L II-B à précipiter d'autres immunsérums anti-typhoïdiques que celui du matériel immunisant reçu par ces lapins.

c. Le matériel précipitable possède une spécificité isotypique ([4]) *qui est portée par des globulines* γ. — Un immunsérum de chèvre antiglobulines γ (préparé par des injections de précipité spécifique ovalbumine-anticorps de lapin) unispécifique et très riche en anticorps, a été ajouté à l'immunsérum ST-1 dans les proportions appropriées. Il faisait, après centrifugation du mélange, disparaître la précipitation de cet immunsérum par celui du lapin L I-A. En outre, l'électrophorèse en gélose des immunsérums anti-S. T. des lapins ST-1 et ST-2, suivie de révélation immunochimique au moyen des immunsérums des lapins L I-A et L II-A selon une technique d'analyse immunoélectrophorétique ([5]) indiquait chez l'antigène une mobilité semblable à la mobilité moyenne des globulines γ.

d. La qualité d'anticorps précipitants anti-S. T. paraît être une condition nécessaire mais non suffisante à la précipitabilité par les immunsérums des lapins L I-A *et* L II-A. — La précipitation de l'immunsérum du lapin L I-A avec l'immunsérum du lapin ST-1 (réaction à l'interface en milieu liquide) est considérablement diminuée et celle de l'immunsérum du lapin L II-A avec l'immunsérum du lapin ST-2 est presque supprimée si les immunsérums ST-1 et ST-2 ont été préalablement épuisés au voisinage de l'équivalence par l'antigène somatique de *S. Enteritidis* (dont la spécificité est très semblable à celle de l'antigène somatique de S. T. 0-901). Les sérums des lapins ST-1 et ST-2 prélevés 11 mois après la dernière injection de S. T. n'étaient plus précipitables par L I-A ni par L II-A (*fig.* 1). Cependant, ils étaient encore agglutinants à l'égard de S. T. et même précipitants à l'égard de l'antigène somatique de *S. Enteritidis*. Une immunisation, pratiquée alors chez les mêmes lapins contre *Pneumococcus* type II (20 injections dont 15 intraveineuses) a fait apparaître des anticorps précipitants contre le polysaccharide du pneumocoque. Les sérums précipitants antipneumococciques n'étaient pas précipitables par les sérums des lapins L I-A ni L II-A.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) Ce mode d'immunisation, différent de celui que nous avions utilisé jusqu'ici dans l'étude de l'allotypie (J. OUDIN, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2489 et 2606; 250, 1960, p. 770; 254, 1962, p. 2877; 255, 1962, p. 1164; *J. Exp. Med.*, 112, 1960, p. 107 et 125) était semblable, à l'espèce des bactéries près, au procédé utilisé dans d'autres laboratoires (S. DUBISKI, Z. DUDZIAK, Z. SKALBA et A. DUBISKA, *Immunology*, 2, 1959, p. 84). Ces immunisations, entreprises dans le but de faire apparaître des anticorps contre une spécificité allotypique donnée, ont fait apparaître des anticorps d'une tout autre sorte.

(2) J. OUDIN, *Ann. Inst. Pasteur*, 89, 1955, p. 531; A. BUSSARD, 7e *Congrès internat. Microbiol.*, Stockholm, 1958, résumés p. 152.

(3) Z. OVARY, *Immunology*, 3, 1960, p. 19.

(4) Par opposition à la spécificité allotypique, qui peut être différente chez deux individus de la même espèce animale, la spécificité isotypique d'un antigène est celle qui est la même chez tous les individus de l'espèce (J. OUDIN, *J. Exp. Med.*, 112, 1960, p. 125; S. DRAY, S. DUBISKI, A. KELUS, E. S. LENNOX et J. OUDIN, *Nature*, 195, 1962, p. 785).

(5) J. J. SCHEIDEGGER, *Internat. Arch. Allergy*, 7, 1955, p. 103.

(*Institut Pasteur,*
Service d'Immunochimie analytique, Paris.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU 22 JUILLET 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

CORRESPONDANCE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire d'*Astrophysique théorique*, nouvellement créée au Collège de France.

(Renvoi à la Section d'Astronomie.)

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **PIERRE TARDI** présente à l'Académie le fascicule 1 du tome 22 des *Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures*.

Ce fascicule est consacré à une détermination *absolue* de l'accélération de la pesanteur effectuée de 1955 à 1959 par M. A. Thulin au Pavillon de Breteuil.

Cette détermination absolue s'insère dans une série de déterminations du même type effectuées en un certain nombre de points du globe. A Breteuil même se poursuit actuellement une nouvelle détermination effectuée par le Docteur Sakuma. Antérieurement à la mesure du Docteur Thulin, M. Charles Volet, Directeur à l'époque du Bureau International avait effectué une première série de mesures par la même méthode. Il en a rendu compte en 1952 (1).

Tous les points où de telles mesures absolues sont effectuées, sont ensuite reliés entre eux par des mesures *relatives* très précises (incomparablement plus faciles à exécuter). Ce réseau de comparaison englobe également le point de Potsdam, où les déterminations de 1905 de Kühnen et Furtwaengler constituent encore la base du réseau gravimétrique mondial. Il est actuellement avéré que cette dernière valeur est erronée de 12 à 15 mgal. Et c'est la valeur de cette correction qu'il s'agit de connaître de la façon la plus exacte possible.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 442.

On attend pour arrêter la valeur à adopter que la série de mesures absolues en cours soit achevée.

La valeur obtenue par Thulin aboutirait à une correction de — 12,8 mgal à la valeur de Potsdam. Elle est en excellent accord avec d'autres déterminations absolues récentes.

La Géodésie et la Géophysique sont plus intéressées par les quantités dites « anomalies de la pesanteur » qui sont des quantités différentielles que par les valeurs absolues de *g*. Ces dernières par contre intéressent directement d'autres Sciences, la Métrologie par exemple, pour définir la « pression atmosphérique normale » et certaines données fondamentales telles que le point d'ébullition de l'eau et même l'ampère.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. *Mesure de l'activité des gaz émetteurs β au moyen d'une chambre d'ionisation*, par P. Lebouleux (Thèse, Paris).

2° Académie des Sciences de Lituanie. Institut d'énergétique et d'électronique : *Mekhanizmy na vibrirouiouchtchem osnovanii* (*Voprosy dinamiki i oustoïtchivosti*) (*Mechanisms on the vibrating base* (*questions of dynamics and stability*), par K. M. Ragulskis.

3° Académie des sciences de Biélorussie : *Izvestia* (*Série des sciences physiques et techniques*, n° 1, et *Série des sciences biologiques*, n° 1).

4° Academia Republicii populare romîne : Institutul de matematică : *Seminar de Functii suma*, par Octav Onicescu, I. Cuculescu, G. Sîmboan, G. Marinescu et R. Theodorescu.

5° Id. *Chirurgia stomaculii*, par Ion Turai et Emil Papahagi.

DÉLÉGATIONS.

M. le **Ministre de la Santé publique et de la Population** invite l'Académie à lui présenter une liste de trois personnalités dont l'une sera désignée pour représenter l'Académie dans le **Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France.**

MM. **Léon Binet, Robert Debré** et **Raymond Turpin** lui seront présentés.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

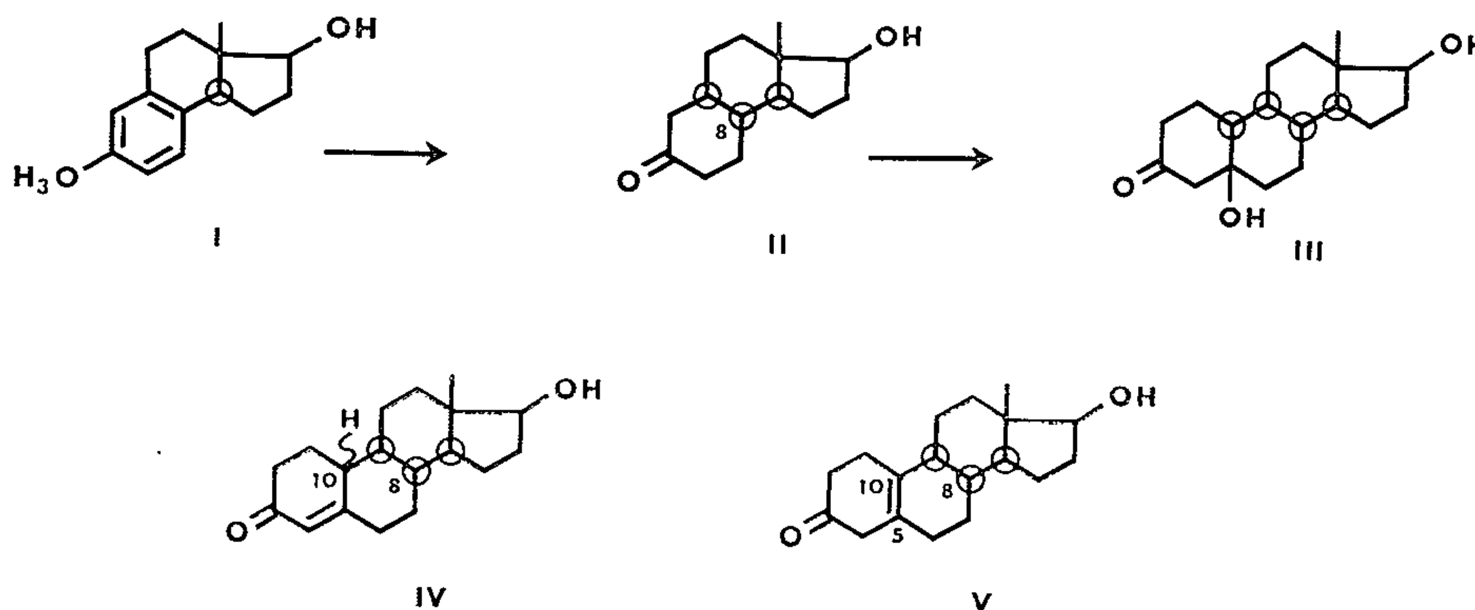
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse totale de 8-iso-stéroïdes et notion de configuration stéroïde critique.* Note (*) de MM. **Léon Velluz**, **Gérard Nominé** et **Robert Bucourt**.

Actuellement encore, dans le groupe des stéroïdes, les idées sur la condition stéréochimique exacte des effets hormonaux ne semblent valoir que pour un nombre restreint de substances; tant parce que les servitudes chimiques apportent ici une gêne qu'en raison d'une tendance d'esprit à conserver l'ensemble de la structure, l'examen poussé du problème n'a guère été entrepris.

Les observations préliminaires ici rapportées sont évidemment loin de correspondre à l'ampleur du sujet, dont le développement complet pourrait faire appel à plusieurs centaines d'épimères inédits. Les recherches en cours nous ont seulement conduits à préparer quelques 8-*iso*-stéroïdes jusqu'ici non relatés.

La description de ces substances obtenues par synthèse totale et les conclusions résumées de leur expérimentation font l'objet de la présente Note.

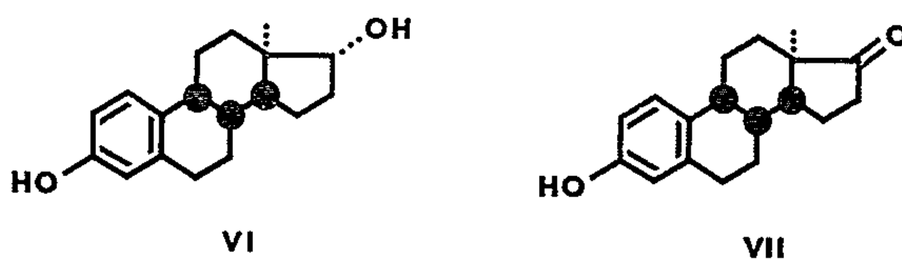
1. A partir de l'alcool tricyclique que nous avons précédemment obtenu sous forme optiquement active (I, F 67°, $[\alpha]_D + 14°$ en méthanol) [1], nous avons abouti, en cinq stades de transformations usuelles (déméthylation, acétylation sélective en 17, hydrogénation catalytique, oxydation et saponification), à la cétone tricyclique (II, F 130°, $[\alpha]_D + 47°$ en méthanol), dont le carbone en 8, à l'exclusion des autres centres d'asymétrie, présente la configuration inverse de celle des stéroïdes naturels.



Sur la cétone (II) ainsi séparée, la condensation de la méthylvinylcétone selon Michael fournit après cyclisation, à côté d'un aldol du type signalé par Johnson [2], la structure stéroïde (III) qui conduit par déshydratation à la 8-*iso* 19-*nor-testostérone* (IV, F 176°, $[\alpha]_D + 123°$ en dioxane) [3] et à son isomère éthylénique, la 8-*iso* 19-*nor*-$\Delta^{5(10)}$-*androstène* 17β-*ol* 3-*one* (V, F 204°, $[\alpha]_D + 9°$ en dioxane).

2. Le 8-*iso*-estradiol et la 8-*iso*-estrone avaient été déjà décrits par Serini [4]. Nous avons préparé les deux termes analogues en série antipodale.

L'utilisation de l'alcool tricyclique (I) sous forme de son antipode a conduit à la 8-*iso* 19-nor-$\Delta^{5(10)}$-androstène 17 β-ol 3-one de configuration correspondante. L'aromatisation finale aboutit au 8-*iso-estradiol antipodal* (VI, F 183°, $[\alpha]_D - 28°$ en éthanol) et à la 8-*iso-estrone antipodale* (VII, F 249°, $[\alpha]_D - 97°$ en dioxane).



VI VII

3. L'expérimentation biologique fut effectuée dans notre laboratoire par Mme Azadian-Boulanger et Mme Feyel-Cabanes.

Il était déjà connu que l'isomérisation du centre 8 diminuait de plus de moitié les effets virilisants de la testostérone [5]. Le fait put être confirmé sur les 8-*iso* 19-nor-testostérones ici décrites (IV et V) : leur effet androgène est également plus faible que celui de leurs isomères en série naturelle, eux-mêmes d'ailleurs peu androgènes. De plus, l'effet anabolisant, déterminé par l'augmentation pondérale du *levator ani*, a presque complètement disparu.

Les résultats furent différents dans la série estrogène où l'on constata la même activité sur le vagin, selon le test d'Allen et Doisy, pour le 8-*iso*-estradiol et pour l'estradiol, tandis que la 8-*iso*-estrone s'est montrée un peu moins active que l'estrone. Sur le test du poids de l'utérus, et entre les limites des doses utilisées, le 8-*iso*-estradiol n'a exercé une activité estrogène que de 30 % supérieure à celle de l'estradiol, tandis que la 8-*iso*-estrone s'est révélée trois fois plus active que l'estrone. Enfin, le 8-*iso*-estradiol antipodal (VI), bien que peu estrogène, s'est révélé plus actif sur le test d'Allen-Doisy que l'estradiol antipodal. Sur le test du poids de l'utérus tous deux présentent la même activité estrogène faible.

Le compte rendu de ces différents essais fera l'objet d'un Mémoire séparé.

Sur la base des données ainsi recueillies sur quelques 8-*iso*-stéroïdes, l'idée d'un seuil d'isomérie semble donc se dégager. A un tel seuil correspondrait la notion, suggérée en titre de cette Note, d'une configuration

stéroïde *critique*, c'est-à-dire en deçà et au-delà de laquelle les effets hormonaux généralement multiples des principes stéroïdes pourraient offrir quelques exemples utiles de dissociation.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) L. Velluz, G. Nominé et J. Mathieu, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 725, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084 (avec Toromanoff, Bertin, Tessier et Pierdet).

(2) W. S. Johnson, J. J. Korst, R. A. Clement et J. Dutta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 614.

(3) La configuration en 10 n'a pas été déterminée.

(4) A. Serini et W. Logemann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 71, 1938, p. 186.

(5) C. Djerassi, H. Bendas et A. Segaloff, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1056.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.).

VIROLOGIE. — *Études expérimentales chez le Singe* Cynomolgus *de la pénétration dans l'organisme du virus poliomyélitique inoculé dans le cul-de-sac conjonctival.* Note (*) de M. **Robert Debré**, M[mes] **Édith Bargeton**, **Victoria Drouhet** et M. **André Boué**.

L'inoculation expérimentale du poliovirus dans le cul-de-sac conjonctival provoque une infection poliomyélitique qui est décelée par l'étude virologique et sérologique mais ne provoque de manifestations cliniques que dans la moitié des cas. L'étude systématique de la pénétration virale a montré que c'est essentiellement la voie lymphatique et sanguine qui est empruntée alors.

L'hypothèse déjà ancienne, remise récemment en lumière, de la possibilité de la transmission de la poliomyélite par voie aérienne, la notion que certaines maladies virales, comme la rougeole (Karola Papp) (1) pouvaient être transmises par la voie conjonctivale, nous ont conduit à étudier, chez le Singe, l'infection poliomyélitique expérimentale à la suite de l'inoculation du virus dans le cul-de-sac conjonctival.

Notre but était de déterminer si l'infection poliomyélitique était possible par cette voie, si la maladie expérimentale ainsi provoquée était différente de celle obtenue par la voie nasale, et quelles étaient dans ces conditions les voies de pénétration du virus dans l'organisme.

Pour réaliser l'infection par voie oculaire — qui à notre connaissance n'a jamais été utilisée expérimentalement jusqu'ici — la technique d'inoculation est très simple : les singes immobilisés en decubitus dorsal reçoivent dans le cul-de-sac conjonctival une goutte de suspension virulente représentant environ 10^6 D. I. C. T. 50 de la souche Mahoney.

Dans une première expérience, 12 singes dépourvus d'anticorps neutralisant les virus poliomyélitiques ont été inoculés et sont restés en observation.

Évolution clinique. — Sept singes n'ont présenté aucune affection décelable avec les moyens d'observation clinique dont nous disposons. *Cinq singes* ont présenté des troubles neurologiques. Parmi ces cinq singes, *quatre sont morts* ou ont été sacrifiés après avoir présenté une quadriplégie et une paralysie respiratoire, *un singe a présenté une paralysie* des membres inférieurs le 13e jour, qui a régressé en laissant des séquelles.

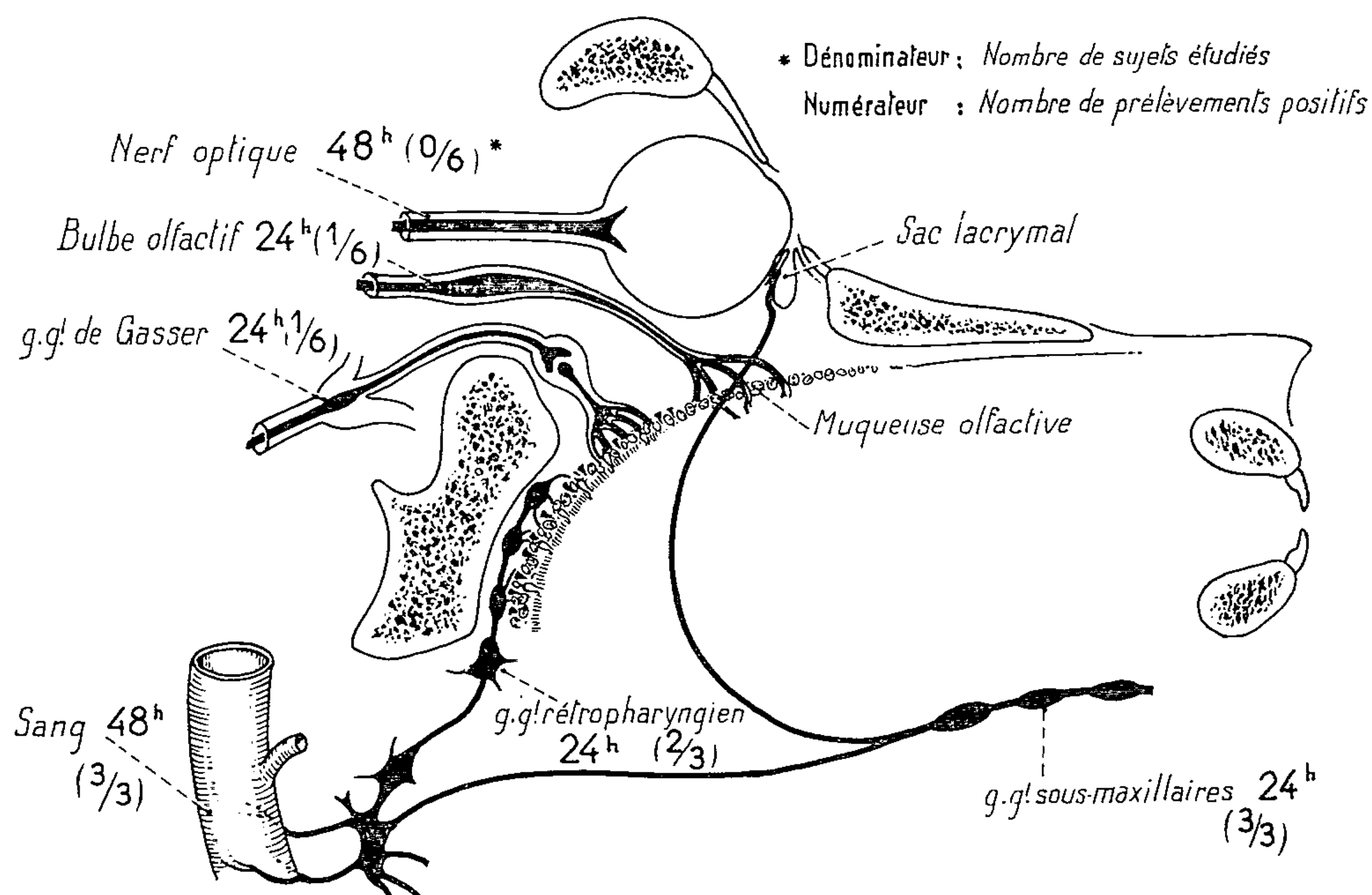
Évolution sérologique et virologique. — Les contrôles sérologiques ont montré chez 10 singes l'acquisition d'anticorps neutralisant le poliovirus I dans les 20 jours qui ont suivi l'inoculation. *Dix singes sur* 12 *ont donc présenté une infection poliomyélitique,* dont 5 seulement avec des manifestations cliniques. Chez les cinq derniers singes sans troubles cliniques décelables, le taux des anticorps neutralisant le poliovirus I au 20e jour a été compris entre 1/500 et 1/1250. Deux singes n'ont pas acquis d'anticorps neutralisants (contrôle effectué jusqu'au 64e jour); l'un d'eux n'a pas

été trouvé porteur de virus dans les selles, l'autre a excrété du virus le 2e jour.

Les contrôles virologiques réguliers effectués en cours d'évolution chez trois des singes qui ont été paralysés donnent les résultats suivants : présence du virus dans la gorge et dans les selles dès le lendemain de l'inoculation et jusqu'à la mort des animaux; au niveau de la conjonctive, le virus n'est retrouvé que pendant les deux ou trois premiers jours, et chez un seul singe on a pu isoler le virus au niveau de la muqueuse nasale; dans le sang de ces trois singes la virémie a été constatée à partir du 2e ou du 3e jour après l'inoculation.

Étude histologique. — Chez les singes ayant présenté des paralysies et, pour certains une ataxie, et qui furent sacrifiés vers le 10e jour, on a trouvé les lésions caractéristiques de la poliomyélite au niveau de la moelle et aussi une atteinte massive du noyau vestibulaire et du cervelet, une atteinte massive du noyau du toit. Ces dernières lésions ne sont que l'exagération de celles qu'on rencontre habituellement dans la poliomyélite.

PÉNÉTRATION DU POLIOVIRUS APRÈS INSTILLATION DANS LE CUL DE SAC CONJONCTIVAL
— HORAIRE DES PREMIERS PRÉLÈVEMENTS POSITIFS —



Parmi les singes considérés comme ayant échappé à la paralysie et dont on ne pouvait affirmer l'infection que par les réponses sérologiques, deux ont été sacrifiés. Si pour l'un d'entre eux sacrifié le 53e jour, aucune lésion du système nerveux n'a été décelée, par contre l'autre singe sacrifié 111 jours après l'inoculation a présenté des lésions indiscutables de type gliose résiduelle et cicatricielle au niveau des cornes antérieures de la moelle et du tronc cérébral.

TABLEAU I.

Infection poliomyélitique expérimentale.
Résultats des isolements de virus.

	Singes inoculés dans le cul-de-sac conjonctival.										Singes inoculés par voie nasale. — Sacrifiés à 24 h.
	Singes sacrifiés à 24 h.						Singes sacrifiés à 48 h.				
N° du singe	32.		33.		36.		34.		35.		
Prélèvements où a été recherché le virus	D.	G.	D.	G.	D.	G.	D.	G.	D.	G.	
Sang	o		o		+		+ (*)		+		+
Muqueuses :											
Conjonctivale	+	o	+	o	+	o	o	o	o	o	
Nasale	+	+	o	o	o	o	o	o	o	o	+
Olfactive	+	+	o	o	+	o	o	o	o	o	+
Pharyngée	+		+		o		+		+		+
Cornée	o	o	o	o			o	o			
Humeur vitrée					o	o	o	o	o	o	
Système lymphatique :											
Ganglion rétro-pharyngien	+		+		o		+		o		+
Amygdales	+		+		o		+		+		+
Ganglions sous-maxillaires	+	o	+	o	+	o	o		+	o	
» cervicaux	+	+	+	+	o	+	o	o	+	+	o
Système nerveux :											
Ganglion sphéno-palatin	o	+			o	o			o	o	+
Nerf olfactif	+		o	o	o	o			o	o	+
Bulbe olfactif	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	+
Ganglion Gasser	o	o	+	o	o	o	o	o	o	o	+
Nerf maxillaire supérieur	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
» ophtalmique	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
» optique	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
Hémisphère cérébral	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Cervelet	o		o		o		o		o		o
Tronc cérébral	o		o		o		o		o		o

(*) Virémie négative à la 24e heure.

Dans une deuxième expérience, cinq singes ont été inoculés et nous avons suivi le cheminement du virus poliomyélitique à la suite de son introduction par la voie oculaire en sacrifiant des singes à la 24e heure et à la 48e heure. L'inoculation a été unilatérale (côté droit). Nous donnons dans le tableau I les résultats de ces recherches.

L'analyse des résultats nous permet de faire les constatations suivantes :

— Au niveau de la porte d'entrée (la muqueuse conjonctive) il n'y a qu'une brève persistance du virus qui disparaît dès la 48e heure.

— Puis, du fait des communications intimes entre le cul-de-sac conjonctival et les fosses nasales, le virus pénètre dans la région naso-pharyngée. Le virus est isolé régulièrement au niveau de la muqueuse pharyngée et des amygdales.

Mais alors que le virus a dû traverser les fosses nasales pour atteindre la région pharyngée, il ne s'implante pas toujours au niveau des muqueuses des fosses nasales et n'est isolé sur ces muqueuses que de manière irrégulière. Ceci contraste avec les inoculations pratiquées par pulvérisation dans les fosses nasales où le virus est régulièrement isolé au niveau de ces muqueuses.

— La voie lymphatique est également régulièrement empruntée par le virus, en particulier les voies lymphatiques propres de l'œil, puisque le virus est retrouvé dans les ganglions lymphatiques sous-maxillaires droits et jamais à gauche (côté témoin non inoculé). Les autres voies lymphatiques où le virus a été retrouvé peuvent être empruntées à partir de la région pharyngée.

— La virémie est retrouvée positive dès la 48e heure.

Enfin, la voie nerveuse, à l'opposé de ce que nous avons constaté dans les inoculations par pulvérisation nasale, n'est que rarement empruntée par le virus. Jamais nous n'avons trouvé de pénétration virale par les voies nerveuses de l'œil et de ses annexes. Les pénétrations virales observées (singes 32 et 33) par les voies nerveuses peuvent être expliquées par la pénétration du virus dans le naso-pharynx et dans ces cas les résultats sont semblables à ceux rencontrés dans les inoculations nasales.

L'infection poliomyélitique expérimentale en utilisant l'inoculation dans le cul-de-sac conjonctival est, malgré la relation étroite avec les fosses nasales et le pharynx, différente sous certains aspects de l'infection poliomyélitique obtenue à la suite de la pulvérisation nasale.

Bien qu'il s'agisse de la même dose virale, les paralysies ne surviennent que chez la moitié des singes réellement infectés. Le virus ne semble pas se fixer au niveau de lieu de l'inoculation, rarement au niveau des muqueuses des fosses nasales; les voies lymphatiques et sanguines sont régulièrement empruntées par le virus et la voie nerveuse exceptionnellement.

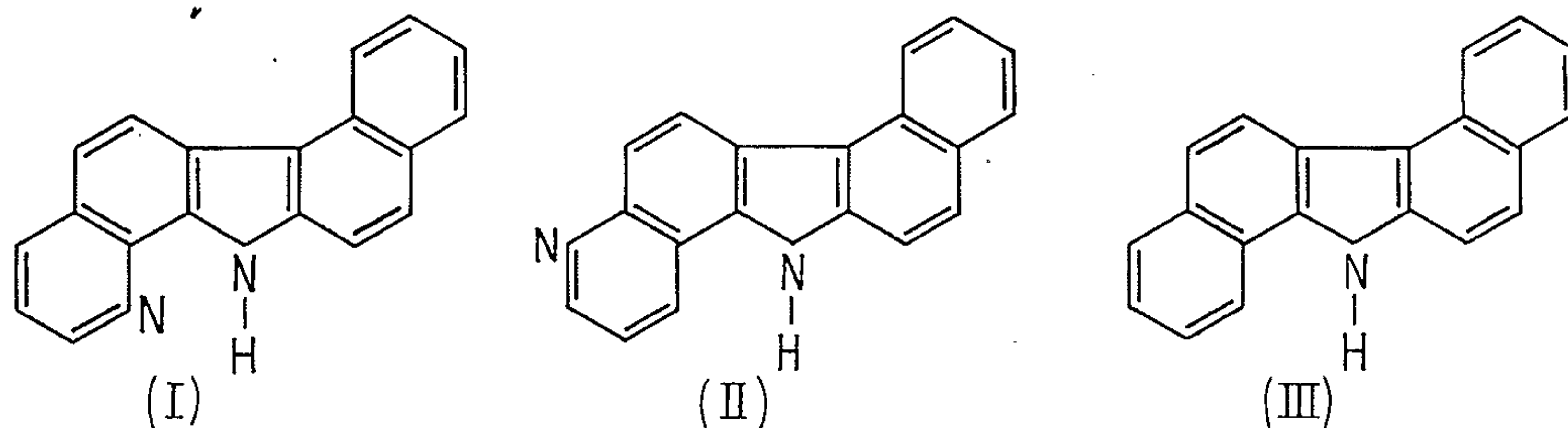
(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) K. Papp, *Bull. Hygiene*, 34, 1959, p. 969.

(Laboratoire de Virologie de la Société d'Études et de Soins pour les Enfants Poliomyélitiques, Château de Longchamp, Bois de Boulogne, Paris, 16e.)

CANCÉROLOGIE. — *Relations entre structure moléculaire et activité cancérogène chez les benzopyridocarbazoles et les composés polycycliques analogues.* Note (*) de MM. **Antoine Lacassagne, Nguyen P. Buu-Hoï, François Zajdela, Pierre Jacquignon** et **François Périn.**

1. Nous avons, naguère, fait connaître une nouvelle famille de cancérogènes, les benzopyridocarbazoles ([1]), dont plusieurs composés possèdent une activité sarcomogène parfois très prononcée, comme le 5.6-benzopyrido-(2′.3′ : 1.2) carbazole (I), et surtout le 5.6-benzopyrido-(3′.2′ : 1.2) carbazole (II). Ce pouvoir varie dans des proportions considérables avec la position relative des deux atomes d'azote de la molécule, l'un de nature indolique (—NH—), l'autre de nature pyridique (—N=).



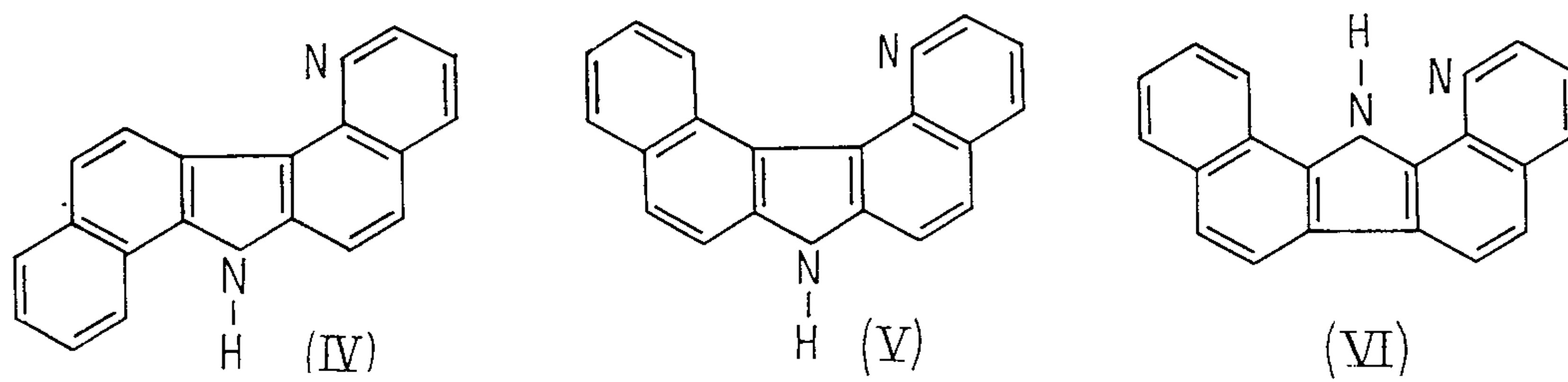
Or, la structure moléculaire de ces benzopyridocarbazoles est très voisine de celle du 1.2 : 5.6-dibenzocarbazole (III), dont les propriétés hépatotoxiques ont été jadis décrites ([2]). Nous avons donc recherché si les corps nouvellement reconnus sarcomogènes seraient eux aussi capables de produire des carcinomes du foie par ingestion.

Des souris de la lignée XVII/*nc* Z ont reçu par tubage gastrique, deux fois par semaine, 1,5 mg de l'un ou l'autre produit dissous dans 2/10 de centimètre cube d'huile d'olive. Chacun des deux lots d'animaux comprenait 16 mâles de 6 à 7 mois, et 8 femelles de 5 mois. Le traitement, qui a duré au maximum pendant 35 semaines, a donné les résultats suivants :

1° Même après l'administration de 100 mg de produit, le foie des animaux ne présentait pas d'altération histologique. Toutefois, chez un mâle autopsié 445 jours après le début du gavage par le produit (II), on a trouvé un hépatome. Comme cette variété de tumeur, de faible malignité, se rencontre parfois chez de très vieilles souris de la lignée XVII/*nc* Z, on a cru devoir attribuer à ce cas unique une origine « spontanée ».

2° Mais ce même animal présentait, simultanément, une autre espèce de tumeur — un épithélioma gastrique — déjà rencontrée chez plusieurs souris traitées depuis plus de six mois, aussi bien avec le corps (I) qu'avec le (II).

a. Des 16 mâles ayant reçu du 5.6-benzopyrido-(2'.3' : 1.2) carbazole, 10 sont morts soit accidentellement, soit par intoxication, entre les 12ᵉ et 107ᵉ jours, sans avoir présenté de tumeur. A l'autopsie des six autres, on a trouvé des proliférations de type pavimenteux stratifié, développées à partir de la muqueuse du pro-estomac : pour deux d'entre eux, autopsiés au 168ᵉ jour, les lésions gastriques consistaient respectivement en papil-



(IV) 1.2-benzopyrido-(2'.3' : 5.6) carbazole.
(V) 5.6-benzopyrido-(3'.2' : 3.4) carbazole.
(VI) 7.8-benzopyrido-(2'.3' : 1.2) carbazole.

lomes multiples chez l'un, en un épithélioma épidermoïde déjà constitué chez l'autre. Les cancers des quatre derniers, morts après de 234 à 347 jours, occupaient la plus grande partie de la cavité et s'accompagnaient de métastases abdominales et pulmonaires.

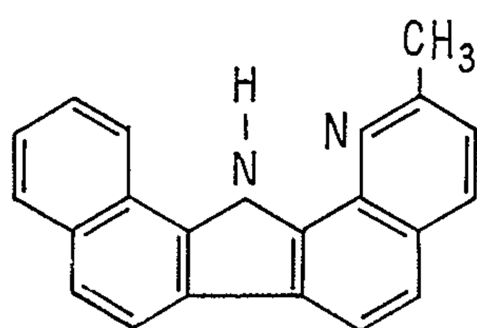
Parmi les huit femelles, quatre sont mortes sans tumeur après de 30 à 193 jours de traitement; les quatre autres étaient atteintes d'énormes épithéliomas épidermoïdes de l'estomac, avec nombreuses métastases péritonéales, lorsqu'elles furent autopsiées entre les 252ᵉ et 289ᵉ jours.

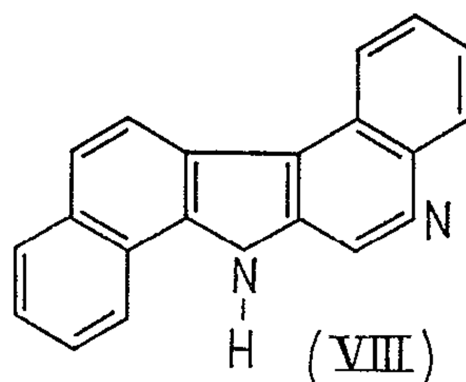
b. Des 16 mâles ayant reçu du 5.6-benzopyrido-(3'.2' : 1.2) carbazole, 11 sont morts entre les 9ᵉ et 109ᵉ jours; aucun d'eux n'avait de tumeur; ni un 12ᵉ qui survécut 385 jours. Parmi les quatre autres, deux présentèrent des papillomes gastriques aux 218ᵉ et 224ᵉ jour. Quant aux deux derniers (survie de 378 et 445 jours), ils étaient atteints de volumineux épithéliomas avec métastases multiples.

Des huit femelles, six périrent sans tumeur entre les 49ᵉ et 182ᵉ jours. Dans l'estomac des deux dernières, on constata la présence d'un épithélioma chez l'une au 294ᵉ jour, et d'un papillome chez l'autre au 314ᵉ.

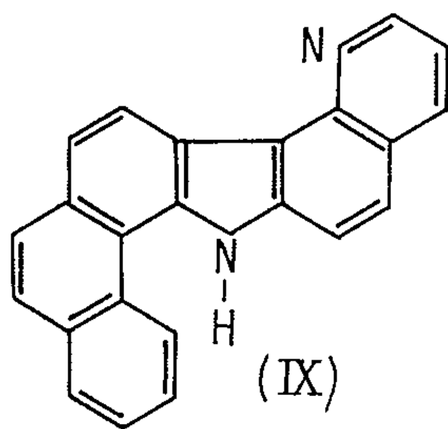
c. Ces expériences montrent que les benzopyridocarbazoles, qui s'étaient révélés hautement sarcomogènes par injection sous-cutanée, exercent également une forte action cancérogène sur l'épithélium de revêtement du pro-estomac de la Souris. Mais, dans ce dernier cas, le produit (I), à l'inverse de ce qui avait été vu pour les sarcomes, est plus actif que le produit (II).

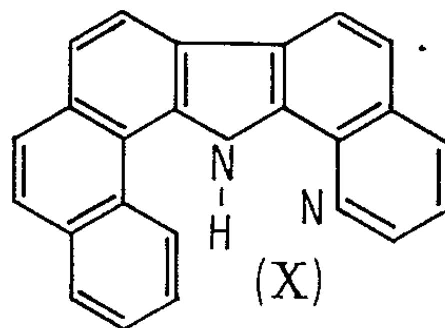
2. Poursuivant nos investigations, nous avons recherché le pouvoir sarcomogène éventuel de 13 substances nouvelles, dont la synthèse a été récemment décrite ([3]). Ce sont quatre benzopyridocarbazoles (de IV

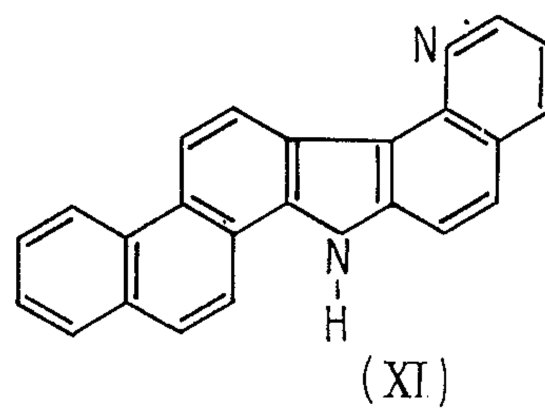




(VII) 6'-méthyl-7.8-benzopyrido-(2'.3' : 1.2) carbazole.
(VIII) 1.2 : 6.7-dibenzo-β-carboline.

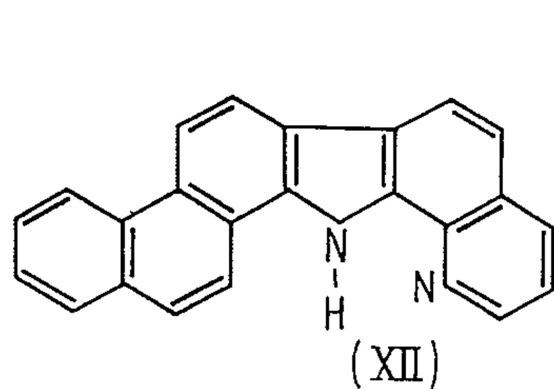


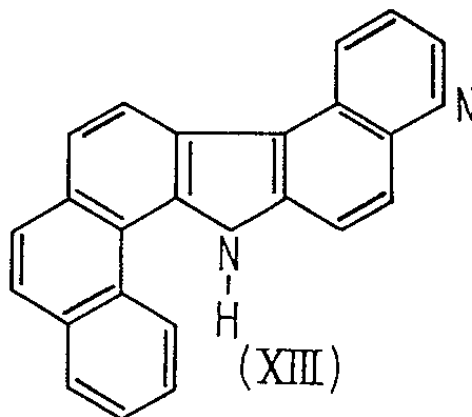


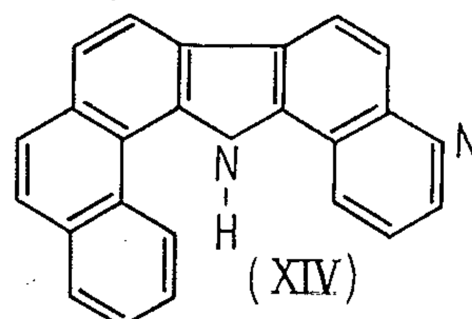


(IX) Naphto-(1'.2' : 1.2)-pyrido-(2''.3'' : 5.6) carbazole.
(X) Naphto-(1'.2' : 1.2)-pyrido-(3''.2'' : 7.8) carbazole.
(XI) Naphto-(2'.1' : 1.2)-pyrido-(2''.3'' : 5.6) carbazole.

à VII); une dibenzo-β-carboline (VIII); six naphtopyridocarbazoles (de IX à XIV, composés benzolés des benzopyridocarbazoles); deux benzonaphto-β-carbolines (XV et XVI).







(XII) Naphto-(2'.1' : 1.2)-pyrido-(3''.2'' : 7.8) carbazole.
(XIII) Naphto-(1'.2' : 1.2)-pyrido-(3''.2'' : 5.6) carbazole.
(XIV) Naphto-(1'.2' : 1.2)-pyrido-(2''.3'' : 7.8) carbazole.

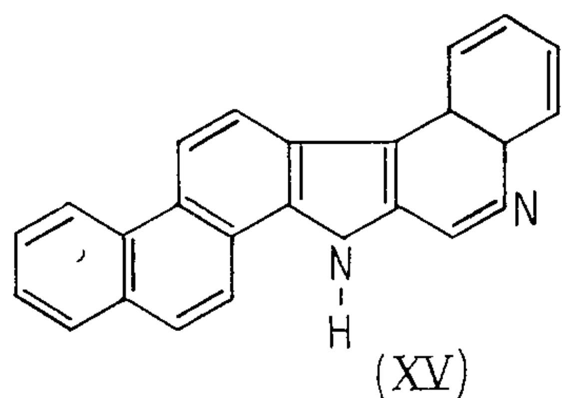
Selon notre méthode habituelle, des lots de sept ou huit mâles et de sept femelles, âgés de 6 à 7 mois, appartenant à la lignée de souris XVII/*nc Z*, ont reçu en injection sous la peau du flanc 0,6 mg de l'un des produits dissous dans l'huile d'olive; trois injections semblables à un mois d'intervalle.

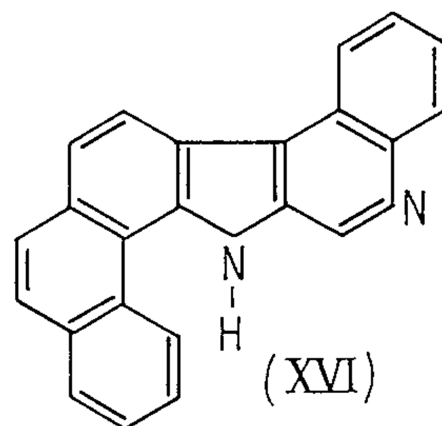
Pour tous ces corps — à l'exception de deux — le résultat a été négatif, bien que plusieurs animaux de chaque lot aient survécu pendant une durée d'expérience de plus de 8 mois. Les deux substances qui ont manifesté un pouvoir sarcomogène sont : le 5.6-benzopyrido-(3'.2' : 3.4) carbazole (V) et le 7.8-benzopyrido-(2'.3' : 1.2) carbazole (VI). Leur activité respective est indiquée dans le tableau ci-dessous.

Substance.	Nombre d'animaux.		Nombre de sarcomes.	Latence moyenne (jours).	Index de sarcome (selon Iball).
(V)	14	7 ♂	4	164	34
		7 ♀	3	181	24
(VI)	15	8 ♂	7	127	68
		7 ♀	2	128	20

De ces résultats, on peut tirer plusieurs constatations intéressantes :

a. l'activité sarcomogène très marquée du composé (VI) est toutefois extrêmement sensible à toute modification des dimensions de sa molécule, puisque l'introduction, soit d'un substituant méthyle en position 6' (composé VII), soit d'un noyau benzénique supplémentaire (composés X et XII), la fait disparaître;





(XV) 1.2-benzonaphto-(2'.1' : 6.7)-β-carboline.
(XVI) 1.2-benzonaphto-(1'.2' : 6.7)-β-carboline.

b. dans la présente série de substances, comme dans celle des benzopyridocarbazoles rapportés précédemment [1], l'activité cancérogène varie singulièrement avec la position relative des deux atomes d'azote de la molécule. Alors que les corps (I) et (II) sont fortement sarcomogènes, leurs analogues structuraux (IV) et (VIII) ont été trouvés totalement inactifs;

c. l'activité dépend aussi de la configuration générale de la molécule. C'est ainsi que, des deux composés (IV) et (V), chez lesquels les positions relatives de l'atome d'azote indolique (—NH—) et de l'atome d'azote pyridique (—N=) sont rigoureusement identiques, le premier est totalement inactif, tandis que le second est fortement sarcomogène;

d. en ce qui concerne le type de molécule examiné dans ce travail et dans le précédent [1], la présence de cinq cycles semble représenter la limite supérieure pour l'existence d'une activité cancérogène. En effet, toutes les huit molécules hexacycliques étudiées en sont dépourvues

bien que, chez certaines d'entre elles [composés (X), (XII) et (XIV)], la distance entre les deux atomes d'azote soit la même que chez les benzopyridocarbazoles (I) et (II), doués d'une forte activité cancérogène.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï, F. Zajdela, F. Périn et P. Jacquignon, *Nature*, 191, 1961, p. 1005.

(2) E. Boyland et A. M. Brues, *Proc. Roy. Soc.*, B, 122, 1937, p. 429.

(3) N. P. Buu-Hoï, F. Périn et P. Jacquignon, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4500 et 1962, p. 146.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Catégories localement de type fini et catégories localement nœthériennes.* Note (*) de M. **Yvon Nouazé**, transmise par M. René Garnier.

Caractérisation des catégories localement nœthériennes parmi les catégories localement de type fini.

Un objet M d'une catégorie abélienne $\mathfrak{C}$ est dit *de type fini* si tout morphisme f de M dans un objet P borne supérieure d'une famille filtrante croissante de sous-objets se factorise par un de ces sous-objets.

Un quotient d'un objet de type fini est de type fini. Une somme directe finie d'objets de type fini est de type fini. Un objet nœthérien est de type fini. Si $\mathfrak{C}$ possède un générateur U de type fini, un objet est de type fini si et seulement s'il est quotient d'une somme directe finie U^n.

Une catégorie abélienne $\mathfrak{C}$ est *localement de type fini* [resp. *localement nœthérienne* [2]] si :

1° $\mathfrak{C}$ est à limites inductives exactes;

2° $\mathfrak{C}$ possède une famille $(U_i)_{i\in I}$ de générateurs de type fini (resp. nœthériens).

Alors, tout objet est borne supérieure de ses sous-objets de type fini (resp. nœthériens).

Le théorème qui suit étend aux catégories localement de type fini un résultat de H. Bass [1] sur des catégories de modules.

Théorème. — *Soit $\mathfrak{C}$ une catégorie localement de type fini. On a les équivalences :*

(1) *Tout objet de type fini est nœthérien;*

(2) *$\mathfrak{C}$ est localement nœthérienne;*

(3) *Toute limite inductive d'objets injectifs est un objet injectif;*

(4) *Toute somme directe d'objets injectifs est un objet injectif;*

(5) *Toute limite inductive d'enveloppes injectives est une enveloppe injective;*

(6) *Toute limite inductive d'extensions essentielles est une extension essentielle;*

(7) *Toute limite inductive d'objets de dimension injective $\leq n$ est de dimension injective $\leq n$.*

Preuve. — $(1)\Rightarrow(2)$: clair; $(2)\Rightarrow(3)$: [[2], chap. II, th. 1, cor. 1]; $(3)\Rightarrow(4)$: clair; $(4)\Rightarrow(1)$: soit (N_n) une suite croissante de sous-objets d'un objet de type fini U et soit $N = \sup N_n$. Si t_n est un monomorphisme

de N/N_n dans un objet injectif M_n, le morphisme u_n de N_n dans $M = \oplus M_n$ défini comme le composé des morphismes naturels suivants :

$$N_n \to N \to \bigoplus_{m<n} N/N_m \xrightarrow{\oplus t_m} \bigoplus_{m<n} M_m \to M$$

se prolonge en un morphisme f de N dans M. L'hypothèse implique que ce morphisme se prolonge en un morphisme g de U dans M. Puisque U est de type fini, g et donc f se factorisent par une somme directe finie $M_1 \oplus \ldots \oplus M_q$.

L'épimorphisme canonique de N dans N/N_q annule N_r si $r > q$ et la suite (N_n) est donc stationnaire.

(6) $\Rightarrow$ (1) : supposons U de type fini mais non nœthérien. Soit (N_n) une suite *strictement* croissante de sous-objets de U. Si $N = \sup N_n$, soit (P_n) une suite telle que $P_{n+1} = \sup(P_n, N_{n+1})$ et que P_n/N_n soit un complément de N/N_n dans U/N_n. Si $P = \sup P_n$, les systèmes inductifs $(U/P_n, \ldots)$ et $(P/P_n, \ldots)$ ont pour limites respectives U/P et o.

Puisque U est de type fini, l'hypothèse $P = U$ impliquerait l'existence d'un entier i tel que $P_i = U$, d'où $N_i = N$, contrairement à la stricte croissance de (N_n). Donc U/P n'est pas extension essentielle de o. Le fait que U/P_n est extension essentielle de P/P_n contredit (6).

(1) $\Rightarrow$ (6) : soit $(\varphi_i)_{i \in J}$ un morphisme du système inductif (N_i, g_{ji}) dans le système inductif (M_i, f_{ji}) tel que, pour tout i, φ_i soit extension essentielle.

On pose

$$\varphi = \varinjlim \varphi_i, \qquad (N, g_i) = \varinjlim (N_i, g_{ji}), \qquad (M, f_i) = \varinjlim (M_i, f_{ji}).$$

Il suffit de vérifier que, si u est un morphisme de $U = U_k$ dans M, l'égalité $Q \cap \varphi(N) = o$, où $Q = \operatorname{im} u$ implique $Q = o$.

Puisque Q est de type fini comme U, il existe i de J tel que $Q \subset \operatorname{im} f_i$ et un sous-objet de M_i, P de type fini tel que $f_i(P) = Q$. Ce sous-objet P est nœthérien et donc le noyau de la restriction $\bar{f}_i$ de f_i à P est nœthérien. Soit j de J tel que $\operatorname{Ker} \bar{f}_i$ soit contenu dans $\ker f_{ji}$. On obtient alors la suite exacte

$$o \to f_{ji}(P) \xrightarrow{\bar{f}_j} Q \to o.$$

Si Q n'est pas nul, il en est de même de $f_{ji}(P)$, de $f_{ji}(P) \cap \varphi_j(N_j)$ et de $\bar{f}_i(f_{ji}(P) \cap \varphi_j(N_j))$. Or, ce sous-objet de Q est contenu dans $Q \cap \varphi(N) = o$.

(5) $\Rightarrow$ (3) : clair; (3) et (6) $\Rightarrow$ (5) : clair.

L'équivalence de (3) et (7) résulte de l'existence d'une résolution injective fonctorielle ([3]).

(*) Séance du 17 juillet 1963.

([1]) H. BASS, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 102, n° 1, janvier 1962.

([2]) P. GABRIEL, *Thèse*, Paris, 1961.

([3]) GROTHENDIECK, *Tohoku Math. J.*, 9, 1957, p. 119-221.

(*Université de Montpellier.*)

ALGÈBRE. — *Topologies liées à des extensions d'anneaux commutatifs.* Note (*) de Mlle **José Bourély**, transmise par M. René Garnier.

Étude de certaines familles d'idéaux d'un anneau commutatif A; lien avec des extensions plates de A.

1. Les anneaux sont commutatifs à élément unité. Les homomorphismes transforment élément unité en élément unité.

Soit B une A-algèbre (commutative) définie par un homomorphisme $\varphi : A \to B$. L'ensemble $I(\varphi, B)$ des idéaux $\mathfrak{a}$ de A tels que l'homomorphisme $\varphi_{\mathfrak{a}}$ de l'anneau $A/\mathfrak{a}$ dans l'anneau $B/\mathfrak{a}.B$, induit par φ, soit *surjectif* satisfait aux conditions :

(★) un idéal contenant un élément de I appartient à I;

(★★) le produit de deux éléments de I est un élément de I.

Soit $\mathfrak{T}(I)$ la topologie linéaire sur A dans laquelle les idéaux ouverts sont les éléments de I. Le complété séparé correspondant $\hat{A}$ s'identifie à la limite projective des complétés séparés $\mathfrak{a}$-adiques quand $\mathfrak{a}$ parcourt I; en particulier, si A est local nœthérien d'idéal maximal $\mathfrak{m}$, ce complété s'identifie à l'anneau local $\bigcap \hat{A}_{\mathfrak{a}}$ d'idéal maximal $\bigcap \mathfrak{m}\hat{A}_{\mathfrak{a}}$, où $\hat{A}_{\mathfrak{a}}$ est le complété $\mathfrak{a}$-adique.

2. On suppose A *nœthérien*. Un ensemble I d'idéaux de A satisfaisant à (★) et (★★) est topologisant et idempotent au sens de ([1]) et réciproquement.

Si S (I) désigne la partie multiplicative saturée $\bigcap (A - \mathfrak{p})$, où $\mathfrak{p}$ parcourt l'ensemble des idéaux premiers de A n'appartenant pas à I, l'application $I \rightsquigarrow S(I)$ est une bijection de l'ensemble des idéaux de A satisfaisant à (★) et (★★) sur l'ensemble des parties multiplicatives *saturées* de A. La bijection réciproque fait correspondre à une partie multiplicative (saturée) S l'ensemble I des idéaux $\mathfrak{a}$ de A tels que $\mathfrak{a} \cap S$ soit non vide. Soit S′ la partie multiplicative $\bigcap (A - \mathfrak{p})$, où $\mathfrak{p}$ parcourt l'ensemble des idéaux premiers mais non maximaux de A qui sont maximaux parmi les idéaux premiers n'appartenant pas à I. Soit S″ la partie multiplicative $\bigcap (A - \mathfrak{q})$, où $\mathfrak{q}$ parcourt l'ensemble des idéaux maximaux de A n'appartenant pas à I. On a donc $S(I) = S' \cap S''$.

On définit alors B comme le produit $(S'^{-1}A) \times (S''^{-1}A)[X]$, où X est une indéterminée et φ comme le produit des homomorphismes canoniques de A dans chaque facteur.

On vérifie que $I = I(\varphi, B)$. D'où :

PROPOSITION 1. — *Soit* A *un anneau nœthérien. Si* I *est un ensemble d'idéaux de* A *satisfaisant à* (★) *et* (★★), *il existe une* A-*algèbre nœthérienne plate sur* A, $\varphi : A \to B$ *telle que* $I = I(\varphi, B)$.

3. Il n'est pas toujours possible d'obtenir un ensemble I d'idéaux de A satisfaisant à (★) et (★★) comme $I(\varphi, B)$ où $\varphi^{-1}(\mathfrak{a}.B) = \mathfrak{a}$ pour tout idéal $\mathfrak{a}$ de I et, en particulier, à partir d'une A-algèbre $\varphi : A \to B$ fidèlement plate.

Supposons, en effet, que la topologie $\mathfrak{T}(I)$ soit séparée, non discrète [i. e. que (o) n'appartient pas à I] et que A soit complet dans la structure uniforme correspondante.

Si l'on avait $I = I(\varphi, B)$, avec (φ, B) satisfaisant à la condition ci-dessus, on aurait

$$I = I(\varphi', B') \qquad \text{si} \quad B' = B \Big/ \bigcap \mathfrak{a}.B$$

et φ' est composé de φ et de la surjection canonique de B sur B′ et (φ', B') satisferait à la même condition. On en déduirait les inclusions $A \subset B' \subset \hat{A} = A$, contrairement au fait que $\mathfrak{T}(I)$ n'est pas discrète.

On a, d'autre part :

PROPOSITION 2. — *Si les* A-*algèbres* B *et* B′ *sont fidèlement plates et définissent la même topologie, il en est de même de leur extension* $B \underset{A}{\otimes} B'$.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) P. GABRIEL, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 90, 1962, p. 323.

(*Université de Montpellier.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Solutions presque-périodiques des systèmes linéaires héréditaires.* Note (*) de M. **Aristide Halanay**, présentée par M. Paul Montel.

Considérons le système

$$\dot{x}(t) = A(t)\,x(t) + B(t)\,x(t-\tau) + f(t), \tag{1}$$

où A (t), B (t) sont des matrices périodiques de période ω, f est un vecteur presque-périodique de la forme

$$f(t) = \sum_{k=1}^{N} e^{i\nu_k t} f_k(t), \tag{2}$$

f_k, périodiques de période ω et ν_k tels que $\nu_j - \nu_k \not\equiv \pm 2n\pi/\omega \pmod{2\pi}$.

Théorème. — *Le système* (1) *avec* f *de la forme* (2) *admet des solutions presque-périodiques si et seulement si*

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T y(t)\,f(t)\,dt = 0 \tag{3}$$

pour toutes les solutions presque-périodiques $y(t)$ *du système*

$$\dot{y}(t) = -y(t)\,A(t) - y(t+\tau)\,B(t+\tau). \tag{4}$$

Le nombre des solutions presque-périodiques linéairement indépendantes du système (4) *est fini et égal au nombre des solutions presque-périodiques linéairement indépendantes du système*

$$\dot{x}(t) = A(t)\,x(t) + B(t)\,x(t-\tau). \tag{5}$$

Pour les systèmes sans retardement, ce résultat a été établi par I. G. Malkin [1] et pour les systèmes à retardement avec coefficients constants, par S. N. Šimanov [2] [*voir* aussi J. K. Hale [3]].

1. Soit $x(t)$ une solution presque-périodique du système (1) et $y(t)$ une solution presque-périodique du système (4). On peut écrire la relation

$$\frac{d}{dt}\left[y(t)\,x(t) + \int_0^{\tau} y(t+\eta)\,B(t+\eta)\,x(t+\eta-\tau)\,d\eta\right] = y(t)\,f(t)$$

vérifiée pour tout t, puisque les solutions $x(t)$, $y(t)$ sont définies quel que soit t [4].

En utilisant le fait que $x(t)$ et $y(t)$ sont bornées, on en déduit que la condition (3) est vérifiée. Remarquons que ce résultat reste vrai dans le cas général où A, B, f sont des fonctions presque-périodiques arbitraires. Les hypothèses faites sur A, B, f sont nécessaires pour prouver que, si la condition (3) est vérifiée, le système (1) admet des solutions presque-périodiques.

2. Soit U l'opérateur de monodromie du système (5) défini par la relation $U\varphi = x(\omega + s; \varphi)$, $s \in [-\tau, 0]$. Ici $x(t; \varphi)$ est la solution du système (5) définie pour $t \geq 0$ par la fonction φ continue sur $[-\tau, 0]$. Les valeurs propres de U sont les multiplicateurs du système ([5]).

Soit V l'opérateur de monodomie du système (4) défini par la relation $V\psi = y(\sigma - \omega; \psi)$, $\sigma \in [\omega, \omega + \tau]$; $y(t, \psi)$ est la solution du système (4) définie pour $t \leq \omega$ par la fonction ψ continue sur $[\omega, \omega + \tau]$. Si ρ est une valeur propre de V, nous dirons que $1/\rho$ est un multiplicateur du système (4). Remarquons que, de $V\psi = \rho\psi$, il résulte que $y(t - \omega; \psi) = \rho y(t; \psi)$ pour tout t pour lequel la solution est définie; en effet, dans les deux membres, nous avons des solutions du système (4) et ces solutions coïncident pour $t \in [\omega, \omega + \tau]$. On peut écrire aussi $y(t + \omega; \psi) = (1/\rho) y(t; \psi)$, ce qui explique pourquoi nous considérons $1/\rho$ comme multiplicateur.

Si $\lambda = (1/\omega) \ln \rho$, on a $y(t; \psi) = e^{-\lambda t} u(t)$, $u(t)$ étant périodique, de période ω. En effet,

$$u(t - \omega) = e^{\lambda(t-\omega)} y(t - \omega; \psi) = e^{\lambda t} e^{-\lambda\omega} \rho y(t; \psi) = u(t).$$

Les raisonnements de ([4]) montrent que les opérateurs U et V ont les mêmes valeurs propres, donc, si ρ *est un multiplicateur du système* (5) $1/\rho$ *est multiplicateur pour le système* (4).

Les résultats de ([4]) montrent aussi que si ρ est une valeur propre de U, le nombre des vecteurs propres indépendants correspondants est fini et le même pour les opérateurs U et V.

On en déduit que les systèmes (4) et (5) ont le même nombre (fini) de solutions presque-périodiques linéairement indépendantes.

En effet, du théorème général sur la structure des solutions des systèmes linéaires périodiques à retardement ([6]), il s'ensuit que le système (5) [resp. (4)] peut avoir une solution presque-périodique seulement s'il a un multiplicateur avec $|\rho| = 1$ et que le nombre des solutions presque-périodiques indépendantes est égal au nombre des vecteurs propres indépendants correspondant aux multiplicateurs avec $|\rho| = 1$.

3. Considérons le système

$$\dot{x}(t) = A(t)\, x(t) + B(t)\, x(t - \tau) + e^{i\nu_k t} f_k(t). \tag{6}$$

Si $x(t) = e^{i\nu_k t} h(t)$, on obtient

$$\dot{h}(t) = A(t) - i\nu_k \varepsilon)\, h(t) + B(t)\, e^{-i\nu_k t} h(t - \tau) + f_k(t). \tag{7}$$

Le système (7) admet une solution périodique de période ω si et seulement si

$$\int_0^\infty l_j(t) f_k(t)\, dt = 0$$

pour toutes les solutions périodiques de période ω du système

$$\dot{l}(t) = -l(t)\, (A(t) - i\nu_k \varepsilon) - l(t + \tau)\, B(t + \tau)\, e^{-i\nu_k \tau}. \tag{8}$$

Remarquons que, si $l_j(t)$ est une solution périodique du système (8), $y_j(t) = e^{-i\nu_k t} l_j(t)$ est une solution presque-périodique du système (4) qui correspond au multiplicateur $e^{-i\nu_k \omega}$.

Si $e^{i\nu_k \omega}$ n'est pas multiplicateur du système (5), $e^{-i\nu_k \omega}$ n'est pas multiplicateur du système (4), donc le système (8) n'admet pas de solution périodique et alors le système (7) admet une solution périodique de période ω et le système (6) une solution presque-périodique de la forme $e^{i\nu_k t} h_k(t)$. Si $e^{i\nu_k \omega}$ est multiplicateur du système (5), le système (4) admet les solutions presque-périodiques $y_{j,k}(t) = e^{-i\nu_k t} l_j(t)$ et

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T y_{j,k}(t) [f(t) - e^{i\nu_k t} f_k(t)] \, dt = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T e^{-i\nu_k t} l_j(t) \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq k}}^{N} e^{i\nu_\alpha t} f_\alpha(t) \, dt$$

$$= \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq k}}^{N} \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T e^{i(\nu_\alpha - \nu_k)t} f_\alpha(t) l_j(t) \, dt = 0.$$

Si la condition (3) est vérifiée, on en déduit que

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T y_{j,k}(t) e^{i\nu_k t} f_k(t) \, dt = 0,$$

donc

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T e^{-i\nu_k t} l_j(t) e^{i\nu_\alpha t} f_k(t) \, dt = 0,$$

c'est-à-dire

$$\int_0^\infty l_j(t) f_k(t) \, dt = 0.$$

Alors le système (7) admet une solution périodique, donc le système (6) admet une solution presque-périodique de la forme $e^{i\nu_k t} h_k(t)$.

En répétant les mêmes raisonnements pour $k = 1, 2, \ldots, N$, on obtient une solution presque-périodique du système (1) de la forme $\sum_{k=1}^{N} e^{i\nu_k t} h_k(t)$. Le théorème est complètement prouvé. Remarquons que le même résultat est vrai pour le cas des systèmes généraux à retardement dits aussi héréditaires.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) I. G. MALKIN, *Quelques problèmes de la théorie des oscillations non linéaires* (en russe), Moscou, 1956, p. 357-364.

(2) S. N. ŠIMANOV, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 125, 1959, p. 1203-1206.

(3) J. K. HALE, *Linear functional-differential equations with constant coefficients*, R. I. A. S, Technical Report 63-6, March 1963.

(4) A. HALANAY, *Revue Math. pures et appl.*, Acad. R. P. R., 6, nº 1, 1961, p. 141-158.

(5) A. HALANAY, *Revue Math. pures et appl.*, Acad. R. P. R., 6, nº 4, 1961, p. 633-653.

(6) A. STOKES, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, nº 8, 1962, p. 1330-1334.

PLAN D'EXPÉRIENCES. — *Recherche des plans d'expérience du type à blocs incomplets partiellement équilibrés à cinq répétitions.* Note (*) de M[me] **Monique Lafon**, transmise par M. René Garnier.

Les notations employées sont celles de R. C. Bose, déjà utilisées dans les Notes précédentes. Les Blocs Incomplets Partiellement Équilibrés (P. B. I. B.), dont le nombre de répétitions est inférieur à 5 ont été déterminés, $r = 2$ par Bose et Nair, $r = 3$ par Roy et Laha, $r = 4$ par l'auteur.

Nous avons résolu le système d'équations diophantiennes imposées aux paramètres de première espèce, en y adjoignant l'inégalité (A) due à Nair et le système imposé aux paramètres de deuxième espèce.

$$\left\{\begin{array}{l} vr = bk, \\ v = n_1 + n_2 + 1, \\ \lambda_1 n_1 + \lambda_2 n_2 = r(k-1), \\ \lambda_1 > \lambda_2 \geqq 0 \quad \text{entiers}, \\ v,\ r,\ b,\ n_i > 0 \quad \text{entiers} \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} p^1_{12} = t, \\ p^2_{12} = n_1 - \dfrac{n_1}{n_2} t, \\ \gamma = p^2_{12} - p^1_{12}, \\ \beta = p^2_{12} + p^1_{12}, \\ \Delta = \gamma^2 + 2\beta + 1, \quad \text{carré parfait}, \\ 2\sqrt{\Delta}\,\alpha = (v-1)\left(-\gamma + \sqrt{\Delta} + 1\right) - 2n_1, \quad \alpha \text{ entier} > 0; \end{array}\right.$$

$$\text{(A)} \qquad (r-\lambda_1)(r-\lambda_2) \geqq (\lambda_1 - \lambda_2)\left[(r-\lambda_2)p^1_{12} - (r-\lambda_1)p^2_{12}\right].$$

Nous nous bornerons à exposer ici les résultats obtenus.

1. $k = 2$:

1° Il n'y a aucun plan d'expériences si $\lambda_1 = 2$, $\lambda_2 = 1, 0$;

2° $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 0$: nous avons construit la famille

$$v = 6(\mu+1), \quad b = 15(\mu+1), \quad n_1 = 5, \quad n_2 = 6\mu, \quad \alpha = \mu, \quad t = 0,$$

le plan

$$v = 10, \quad b = 25, \quad n_1 = 5, \quad n_2 = 4, \quad \alpha = 8, \quad t = 4.$$

2. $k = 3$:

1° Il n'y a aucun plan d'expériences si

$$\lambda_1 = 3, \quad \lambda_2 = 2,\ 1,\ 0;$$

2° $\lambda_1 = 2$, $\lambda_2 = 1$; un seul plan

$$v = 9, \quad b = 15, \quad n_1 = 2, \quad n_2 = 6, \quad \alpha = 2, \quad t = 0;$$

3° $\lambda_1 = 2$, $\lambda_2 = 0$; une famille

$$v = 6(\mu+1), \quad b = 10(\mu+1), \quad n_1 = 5, \quad n_2 = 6\mu, \quad \alpha = \mu, \quad t = 0;$$

4° $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 0$; *quatre* plans

$$v = 12, \quad b = 20, \quad n_1 = 10, \quad n_2 = 1, \quad \alpha = 6, \quad t = 1,$$
$$v = 15, \quad b = 25, \quad n_1 = 10, \quad n_2 = 4, \quad \alpha = 12, \quad t = 4,$$
$$v = 27, \quad b = 45, \quad n_1 = 10, \quad n_2 = 16, \quad \alpha = 20, \quad t = 8,$$
$$v = 36, \quad b = 60, \quad n_1 = 10, \quad n_2 = 25, \quad \alpha = 10, \quad t = 5.$$

3. $k = 4$:

1° Il n'y a aucun plan d'expériences si

$$\lambda_1 = 4, \qquad \lambda_2 = 3, 2, 1, 0;$$

2° $\lambda_1 = 3$, $\lambda_2 = 2$; un seul plan

$$v = 8, \qquad b = 10, \qquad n_1 = 1, \qquad n_2 = 6, \qquad \alpha = 3, \qquad t = 0;$$

3° $\lambda_1 = 3$, $\lambda_2 = 1$; un seul plan

$$v = 12, \qquad b = 15, \qquad n_1 = 2, \qquad n_2 = 9, \qquad \alpha = 3, \qquad t = 0;$$

4° $\lambda_1 = 3$, $\lambda_2 = 0$; une famille

$$v = 24\mu, \qquad b = 30\mu, \qquad n_1 = 5, \qquad n_2 = 6(4\mu - 1), \qquad \alpha = 4\mu - 1, \qquad t = 0;$$

5° Il n'y a aucun plan d'expériences si

$$\lambda_1 = 2, \qquad \lambda_2 = 1, 0;$$

6° $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 0$; une famille

$$v = 16(\mu + 1), \qquad b = 20(\mu + 1), \qquad n_1 = 15, \qquad n_2 = 16\mu, \qquad \alpha = \mu, \qquad t = 0,$$

plus un plan

$$v = 20, \qquad b = 25, \qquad n_1 = 15, \qquad n_2 = 4, \qquad t = 4, \qquad \alpha = 16.$$

4. $k = 5$, $v = b$:

1° Il n'y a aucun plan d'expériences si

$$\lambda_1 = 5, \qquad \lambda_2 = 4, 3, 2, 1;$$

2° $\lambda_1 = 5$, $\lambda_2 = 0$; une famille

$$v = 5(\mu + 1), \qquad n_1 = 4, \qquad n_2 = 5\mu, \qquad t = 0, \qquad \alpha = \mu;$$

3° Il n'y a aucun plan d'expériences si

$$\lambda_1 = 4, \qquad \lambda_2 = 3;$$

4° $\lambda_1 = 4$, $\lambda_2 = 2$; trois plans

$$v = b = 50, \qquad n_1 = 1, \qquad n_2 = 8, \qquad t = 0, \qquad \alpha = 8,$$
$$v = b = 9, \qquad n_1 = 2, \qquad n_2 = 6, \qquad t = 0, \qquad \alpha = 4,$$
$$v = b = 12, \qquad n_1 = 3, \qquad n_2 = 8, \qquad t = 0, \qquad \alpha = 2;$$

5° $\lambda_1 = 4$, $\lambda_2 = 1$; trois plans

$$v = b = 18, \qquad n_1 = 1, \qquad n_2 = 16, \qquad t = 0, \qquad \alpha = 8,$$
$$v = b = 15, \qquad n_1 = 2, \qquad n_2 = 12, \qquad t = 0, \qquad \alpha = 4,$$
$$v = b = 12, \qquad n_1 = 3, \qquad n_2 = 8, \qquad t = 0, \qquad \alpha = 2;$$

6° $\lambda_1 = 4$, $\lambda_2 = 0$; une famille

$$v = b = 6(\mu + 1), \qquad n_1 = 5, \qquad n_2 = 6\mu, \qquad t = 0, \qquad \alpha = \mu;$$

7° $\lambda_1 = 3$, $\lambda_2 = 2$; deux plans

$$v = b = 9,\quad n_1 = 4,\quad n_2 = 4,\quad t = 2,\quad \alpha = 4,$$
$$v = b = 8,\quad n_1 = 6,\quad n_2 = 1,\quad t = 1,\quad \alpha = 6;$$

8° Il n'y a aucun plan d'expériences si

$$\lambda_1 = 3,\qquad \lambda_2 = 1,\ 0;$$

9° $\lambda_1 = 2$, $\lambda_2 = 1$; quatre plans

$$v = b = 20,\quad n_1 = 1,\quad n_2 = 18,\quad t = 0,\quad \alpha = 9,$$
$$v = b = 16,\quad n_1 = 5,\quad n_2 = 10,\quad t = 4,\quad \alpha = 10,$$
$$v = b = 15,\quad n_1 = 6,\quad n_2 = 8,\quad t = 2,\quad \alpha = 9,$$
$$v = b = 12,\quad n_1 = 9,\quad n_2 = 2,\quad t = 2,\quad \alpha = 8;$$

10° $\lambda_1 = 2$, $\lambda_2 = 0$; une famille

$$v = b = 11(\mu + 1),\quad n_1 = 10,\quad n_2 = 11\mu,\quad t = 0,\quad \alpha = \mu,$$

plus deux plans

$$v = b = 12,\quad n_1 = 10,\quad n_2 = 1,\quad t = 1,\quad \alpha = 6,$$
$$v = b = 36,\quad n_1 = 10,\quad n_2 = 25,\quad t = 5,\quad \alpha = 10;$$

11° $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 0$; une famille

$$v = b = 21(\mu + 1),\quad n_1 = 20,\quad n_2 = 21\mu,\quad t = 0,\quad \alpha = \mu$$

plus huit plans

$$v = b = 25,\quad n_1 = 20,\quad n_2 = 4,\quad t = 4,\quad \alpha = 20,$$
$$v = b = 24,\quad n_1 = 20,\quad n_2 = 3,\quad t = 3,\quad \alpha = 18,$$
$$v = b = 22,\quad n_1 = 20,\quad n_2 = 1,\quad t = 1,\quad \alpha = 11,$$
$$v = b = 85,\quad n_1 = 20,\quad n_2 = 64,\quad t = 16,\quad \alpha = 50,$$
$$v = b = 69,\quad n_1 = 20,\quad n_2 = 48,\quad t = 12,\quad \alpha = 23,$$
$$v = b = 96,\quad n_1 = 20,\quad n_2 = 75,\quad t = 15,\quad \alpha = 45,$$
$$v = b = 66,\quad n_1 = 20,\quad n_2 = 45,\quad t = 9,\quad \alpha = 11,$$
$$v = b = 121,\quad n_1 = 20,\quad n_2 = 100,\quad t = 10,\quad \alpha = 20.$$

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(Faculté des Sciences de Montpellier.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Une condition générale de stabilité du mouvement.* Note (*) de M. **Michel Cotsaftis**, présentée par M. Francis Perrin.

On indique l'extension au cas général d'un résultat publié dans une Note précédente (*i*) permettant de trouver tous les domaines de stabilité à l'approximation linéaire du mouvement d'un champ quelconque non dissipatif donné par ses équations mécaniques.

Nous nous intéressons aux équations différentielles linéaires du deuxième ordre en t, obtenues à partir d'un lagrangien L (ξ) par dérivation variationnelle, soit $H\xi \equiv -(\partial L/\partial \xi)$, où $\xi = \xi(\vec{x}, t)$ est la perturbation du champ X. En explicitant

$$H\xi = \ddot{\xi} + 2J\dot{\xi} + U\xi = 0,$$

où J est un opérateur linéaire réel antisymétrique, U un opérateur réel linéaire symétrique et $\dot{\xi} = \partial\xi/\partial t$. On doit avoir,

$$U = U_1 - J^2, \qquad \text{avec} \quad L(\xi) = \frac{1}{2}\{(\dot{\xi} + J\xi)^2 - (\xi, U_1\xi)\},$$

et J et U sont des fonctions de t. La parenthèse (ξ, η) dénote le produit scalaire $\int_V \rho\xi^\star\eta\, d^3x$, avec éventuellement une pondération positive ρ.

Nous considérons le cas où les coefficients de l'équation $H\xi = 0$ sont des fonctions bornées et de signe constant, lorsque $t \to \infty$. D'après un théorème de Lyapounov, les solutions de $H\xi = 0$ sont alors au plus exponentiellement croissantes ou décroissantes. Il résulte de l'invariance du système par renversement du sens du temps que celles-ci sont stables au sens de Lyapounov si elles sont du type oscillant pur. Le mouvement considéré sera dit stable si toutes ses solutions sont stables.

Soit $\mathcal{S}$ l'espace des fonctions $\xi(\vec{x}, t)$ ($\in \mathcal{B}^2$, espace de Bésicovitch, en t pour tout point du volume d'espace V; $\in \mathcal{L}^2$, espace de Hilbert des fonctions de carré sommable sur V, pour tout $t < T$, aussi grand soit-il).

Les solutions stables de $H\xi = 0$ appartiennent toutes à $\mathcal{S}$. Cherchons les conditions pour que toutes les solutions de $H\xi = 0$ soient dans $\mathcal{S}$. On forme la fonctionnelle

$$\Lambda = \frac{\langle -L \rangle}{\langle \xi, \xi \rangle}, \qquad \text{avec} \quad \langle \xi, \eta \rangle = \lim_{T\to\infty} \sup \frac{1}{2T}\int_{-T}^{+T} (\xi, \eta)\, dt$$

le crochet $\langle\ \rangle$ représentant la norme dans $(\mathcal{B}^2, \mathcal{L}^2)$. La condition de stabilité s'écrit alors :

$$\text{signe}\ \Lambda = -\ \text{signe}\ \delta_2\Lambda \qquad \text{pour tout} \quad \xi_0 \in \mathcal{S} \quad \text{tel que}\ \delta\Lambda = 0,$$

le signe de $\delta_2\Lambda$ étant à prendre sur les variations $\delta\xi$ du plan tangent à Λ en ξ_0 appartenant à $\mathcal{S}$ également. Les nombres $\lambda = \text{Extr}\ \Lambda$ correspondant à cette prescription ont déjà été interprétés comme les constantes de cou-

plage d'oscillateurs linéaires qu'il faut rajouter au système des perturbations pour le surstabiliser. Lorsque λ parcourt R^1 de $-\infty$ à $+\infty$, il existe des valeurs critiques de λ qui sont justement les nombres $\lambda = \text{Extr}\,\Lambda$, à la traversée desquels il apparaît ou disparaît une instabilité, et en général, il y a plusieurs valeurs critiques pour un mode particulier considéré, ce qui veut dire que le domaine S de stabilité sur R^1 est multiplement connexe. Si $\lambda \in S$, le système est stable, et la prescription précédente détermine ses limites. En effet, il ne faut pas oublier qu'il existe des relations de cohérence entre les Extr Λ sous forme d'inégalités toujours vérifiées traduisant le fait qu'un système mécanique linéaire ne peut pas avoir plus de modes qu'il n'a de degrés de liberté, parce que sinon le système pourrait « choisir » entre deux modes, l'équation ne serait probablement pas algébrique. Λ étant multiplement connexe, son nombre de feuillets étant égal à son nombre de modes, considérons les trois seules possibilités :

— on a deux Extrema λ_1 et λ_2 sur deux feuillets différents, $\lambda_1 > \lambda_2$, avec une « concavité » vers le bas pour les deux extrema $\delta_2 \Lambda < 0$. La condition est que le plus bas, λ_2, soit positif et elle contient l'autre condition : $\lambda_1 > 0$;

— on a deux Extrema λ_1 et λ_2 sur deux feuillets différents $\lambda_1 > \lambda_2$ avec une « concavité » vers le bas pour λ_1, vers le haut pour λ_2. On a alors deux conditions : $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 < 0$;

— on a deux Extrema λ_1 et λ_2 sur deux feuillets différents $\lambda_1 > \lambda_2$ avec une « concavité » vers le haut pour le premier, vers le bas pour le second. Comme les relations de cohérence veulent que λ_1 soit toujours supérieur à λ_2, on a deux alternatives : ou bien $\lambda_1 < 0$, ou bien $\lambda_2 > 0$ et ceci se produit autant de fois, qu'il y a d'inégalités de ce genre avec les concavités « inverses », ce qui permet de déterminer tous les domaines de stabilité. Dans la Note précédente, nous n'avions considéré que la première possibilité des trois pour laquelle la condition générale ci-dessus, qui est nécessaire et suffisante, se ramène à la forme que nous avons donnée, qui ne détermine en fait, que la première limite de stabilité.

Remarquons que ceci suppose que les Extr Λ soient simples. Et justement, la création de nouveaux domaines de stabilité quand on fait varier les paramètres ou fonctions dont dépend l'équation $H\xi = 0$, se fait par le passage par un extremum multiple, et si l'on étudie les « courbes » $\lambda = \text{Extr}\,\Lambda$ en fonction des paramètres de $H\xi = 0$, on voit qu'il y a création d'un nouveau domaine lorsqu'il y a un point de bifurcation sur cette courbe, tout à fait comparable aux points de bifurcation des équilibres voisins de Poincaré. Tous ces résultats s'étendent sans difficulté à des opérateurs algébriques self-adjoints d'ordre quelconque, à coefficients bornés et de signe fixe quand $t \to \infty$.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1700.

RELATIVITÉ. — *Sur l'observation astronomique en relativité restreinte.* Note (*) de M. **August Montserrat**, présentée par M. André Lichnerowicz.

L'espace-temps étant celui de Minkowski, on considère la Terre comme étant une particule d'épreuve qui décrit une orbite circulaire autour du Soleil. On calcule l'aberration et l'effet Döppler des étoiles fixes par rapport à un observateur placé sur la Terre sans faire un appel explicite aux transformations de Lorentz. La formule de l'aberration diffère de celle fournie par la relativité restreinte par des termes provenant de la précession de Thomas.

1. Considérons la métrique de l'espace-temps de Minkowski rapportée à des coordonnées polaires

$$ds^2 = dr^2 + r^2\, d\theta^2 + r^2 \sin^2\theta\, d\varphi^2 - c^2\, dt^2. \qquad (1)$$

Appelons Γ la ligne d'univers déterminée par les équations

$$r = a, \qquad \theta = \frac{\pi}{2}, \qquad \frac{d\varphi}{dt} = \omega, \qquad (2)$$

où ω et a sont deux constantes.

Le quadrivecteur vitesse unitaire ($V^i = dx^i/ds$) d'une particule d'épreuve décrivant Γ est ([1])

$$V^i = \left(0,\ 0,\ \frac{v}{ac}\,\frac{1}{\delta},\ \frac{1}{\delta}\right), \qquad (3)$$

car le vecteur d'espace $v^\alpha = dx^\alpha/dt$ étant la vitesse relative de la particule on a

$$v = \omega a \qquad (g_{\alpha\beta}\, v^\alpha v^\beta = v^2) \qquad (4)$$

et

$$\frac{c\, dt}{ds} = \frac{1}{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}} = \frac{1}{\delta}. \qquad (5)$$

On dit qu'un vecteur λ^i subit un transport de Fermi le long de Γ s'il satisfait aux équations [([2]), ([3])]

$$\frac{D\lambda^i}{ds} = V^i\, \lambda_j\, \frac{DV^j}{ds}, \qquad (6)$$

où $D\lambda^i/ds$ représente la dérivée absolue de λ^i par rapport au paramètre s. Évidemment V^i lui-même subit le transport de Fermi. D'autre part, ce transport conserve le produit scalaire et, par conséquent, les repères orthonormés.

2. Considérons la Terre comme étant une masse d'épreuve décrivant la ligne d'univers Γ déterminée par les équations (2). Nous choisirons comme système de référence « physique » d'un observateur lié à la Terre

le repère, se déplaçant par transport de Fermi, constitué par le quadrivecteur V^i et par trois autres quadrivecteurs orientés vers l'espace, unitaires, orthogonaux entre eux et orthogonaux à V^i. Nous noterons par $\lambda^i_{(j)}$ les vecteurs de ce repère orthonormé, les indices entre parenthèses caractérisant les vecteurs, les autres indices indiquant les composantes de chaque vecteur. On posera $\lambda^i_{(4)} \equiv V^i$. Si l'on suppose qu'à l'instant initial $\varphi = 0$, les vecteurs $\vec{\lambda}_{(1)}$ et $\vec{\lambda}_{(2)}$ sont dirigés vers les directions coordonnées r et θ respectivement, c'est-à-dire, si l'on prend comme repère initial au point $(a, \pi/2, 0, t_0)$

$$(7)\qquad \begin{cases} \lambda^i_{(1)_0} = (1,\ 0,\ 0,\ 0), \\ \lambda^i_{(2)_0} = \left(0,\ \dfrac{1}{a},\ 0,\ 0\right), \\ \lambda^i_{(3)_0} = \left(0,\ 0,\ \dfrac{1}{a}\dfrac{1}{\delta},\ \dfrac{v}{c}\dfrac{1}{\delta}\right), \\ \lambda^i_{(4)_0} = \left(0,\ 0,\ \dfrac{v}{ac}\dfrac{1}{\delta},\ \dfrac{1}{\delta}\right), \end{cases}$$

l'intégration des équations du transport de Fermi (6) nous fournit l'expression du repère au point $(a, \pi/2, \varphi, t)$

$$(8)\qquad \begin{cases} \lambda^i_{(1)} = \left(\cos\dfrac{\varphi}{\delta},\ 0,\ -\dfrac{1}{a}\dfrac{1}{\delta}\sin\dfrac{\varphi}{\delta},\ -\dfrac{v}{c}\dfrac{1}{\delta}\sin\dfrac{\varphi}{\delta}\right), \\ \lambda^i_{(2)} = \left(0,\ \dfrac{1}{a},\ 0,\ 0\right), \\ \lambda^i_{(3)} = \left(\sin\dfrac{\varphi}{\delta},\ 0,\ \dfrac{1}{a}\dfrac{1}{\delta}\cos\dfrac{\varphi}{\delta},\ \dfrac{v}{c}\dfrac{1}{\delta}\cos\dfrac{\varphi}{\delta}\right), \\ \lambda^i_{(4)} = \left(0,\ 0,\ \dfrac{v}{ac}\dfrac{1}{\delta},\ \dfrac{1}{\delta}\right). \end{cases}$$

On voit bien que les vecteurs $\vec{\lambda}_{(1)}$ et $\vec{\lambda}_{(3)}$ subissent un changement séculaire au fur et à mesure des différentes révolutions autour du Soleil, dû à la précession de Thomas [4].

Si l'on fait $v = 0$ dans (8), on obtient

$$(9)\qquad \begin{cases} \gamma^i_{(1)} = \left(\cos\varphi,\ 0,\ -\dfrac{1}{a}\sin\varphi,\ 0\right), \\ \gamma^i_{(2)} = \left(0,\ \dfrac{1}{a},\ 0,\ 0\right), \\ \gamma^i_{(3)} = \left(\sin\varphi,\ 0,\ \dfrac{1}{a}\cos\varphi,\ 0\right), \\ \gamma^i_{(4)} = (0,\ 0,\ 0,\ 1). \end{cases}$$

Le repère orthonormé donné par (9) doit être interprété comme étant le système de référence « physique » d'un observateur, en repos par rapport aux étoiles fixes, placé au point $(a, \pi/2, \varphi, t)$.

3. En chaque point de l'orbite terrestre on a donc défini l'existence de deux observateurs : un lié à la Terre et muni du repère $\vec{\lambda}_{(a)}$ et l'autre

en repos par rapport aux étoiles fixes, muni du repère $\vec{\gamma}_{(a)}$. On appellera *aberration* d'une étoile fixe E par rapport à l'observateur O′ (lié à la Terre) la différence entre les positions de E mesurées par O′ et par l'observateur en repos O, placé au même point que O′.

Supposons que tous les observateurs en repos ont leurs télescopes dirigés selon la direction correspondante à leur axe $\vec{\gamma}_{(1)}$ et calculons la direction selon laquelle l'observateur en mouvement doit placer son télescope pour viser en chaque point de l'orbite la même étoile que l'observateur en repos. Le vecteur isotrope correspondant à $\vec{\gamma}_{(1)}$, c'est-à-dire, le vecteur isotrope ayant la même projection d'espace, dans l'espace associé aux lignes de temps, que le vecteur $\vec{\gamma}_{(1)}$ est

$$(10)\qquad U^i = \left(\nu\cos\varphi,\ 0,\ -\nu\frac{1}{a}\sin\varphi,\ \nu\right),$$

où l'on introduit la fréquence ν du rayon de lumière émis par l'étoile mesurée selon son temps propre.

Si l'on calcule les projections

$$A_{(a)} = U_i\gamma^i_{(a)},\qquad B_{(a)} = U_i\lambda^i_{(a)}$$

et l'on appelle

$$\cos\alpha \equiv \frac{A_{(1)}}{A_{(4)}},\quad \sin\alpha \equiv \frac{A_{(3)}}{A_{(4)}};\qquad \cos\alpha' \equiv \frac{B_{(1)}}{B_{(4)}},\quad \sin\alpha' \equiv \frac{B_{(3)}}{B_{(4)}};$$

on obtient

$$(11)\qquad \operatorname{tg}(\alpha'-\alpha) = \frac{(\delta-1)\sin\varphi\cos\varphi - \frac{v}{c}\cos\varphi}{\delta\cos^2\varphi + \sin^2\varphi + \frac{v}{c}\sin\varphi} + \frac{\frac{\varphi}{2}\frac{v^2}{c^2} + \frac{\varphi}{2}\frac{v^3}{c^3}\sin\varphi}{\delta\cos^2\varphi + \sin^2\varphi + \frac{v}{c}\sin\varphi},$$

où l'on a négligé les termes d'ordre v^3/c^3 par rapport à l'unité dans le développement en série de $\sin(\varphi/\delta)$ et $\cos(\varphi/\delta)$.

En appelant $\beta = \varphi + \pi/2$ et $\beta' = \beta - \alpha'$, la formule (11) donne après calcul

$$(12)\qquad \operatorname{cotg}\beta' = \frac{\cos\beta - \frac{v}{c}}{\delta\sin\beta} + \frac{\frac{\varphi}{2}\frac{v^2}{c^2}}{\delta\sin^2\beta - \frac{\varphi}{2}\frac{v^2}{c^2}\sin\beta\cos\beta}.$$

On obtient donc la formule de l'aberration donnée par la relativité restreinte ([5]) plus un terme correctif provenant de la précession séculaire de Thomas. L'angle de précession du repère mobile après n révolutions autour du Soleil est

$$(13)\qquad \Phi = n\pi\frac{v^2}{c^2} \approx n\,0'',006.$$

La comparaison de $A_{(4)}$ et $B_{(4)}$ donne

$$(14)\qquad \nu' = \frac{\nu}{\delta}\left(1 + \frac{v}{c}\sin\varphi\right),$$

c'est-à-dire la formule de l'effet Döppler fournie par la relativité restreinte.

Un calcul immédiat montre que les géodésiques isotropes déterminées par U^i et par les points $(a, \pi/2, \varphi, t)$ coupent toutes, à l'infini, la même ligne de temps, c'est-à-dire que tous les observateurs en repos placés sur l'orbite terrestre et ayant leur télescopes dirigés selon leurs axes $\vec{\gamma}_{(1)}$ sont en train de viser la même étoile ; c'est l'étoile placée à l'infini, sur l'écliptique et à l'origine d'angle $(\varphi = 0)$.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) Les indices latins prennent les valeurs 1, 2, 3, 4. Les indices grecs prennent les valeurs 1, 2, 3.

(2) E. FERMI, *Atti R. Accad. Lincei Rend.*, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., 31, 1922, p. 21-51.

(3) A. G. WALKER, *Proc. Edinburgh Math. Soc.*, 4, 1935, p. 170.

(4) L. H. THOMAS, *Phil. Mag.*, 3, 1927, p. 1-22.

(5) *Voir*, par exemple, I. L. SYNGE, *Relativity, the special theory*, North-Holland publishing Company, Amsterdam, 1955.

RELATIVITÉ. — *Propagateurs tensoriels; approximation sur la solution de Schwarzschild.* Note (*) de M. **Jean Colleau**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Démonstration de la proportionnalité de la paramétrix au bitenseur de transport le long des géodésiques isotropes. Équations reliant les termes de diffusion des propagateurs tensoriels à ceux des propagateurs scalaire et vectoriel. Application aux propagateurs approchés sur une variété quasi-minkowskienne. Termes de diffusion approchés des propagateurs tensoriels sur le ds^2 de Schwarzschild; cas du potentiel de gravitation et du champ électromagnétique.

1. *Paramétrix.* — Sur une variété riemannienne V_4 de type hyperbolique normal, le dalembertien, au sens de G. de Rham et A. Lichnerowicz [1], sur les champs de p-tenseurs $U_A = U_{\alpha_1 \ldots \alpha_u \ldots \alpha_p}$, a la forme

$$\square U_A = g^{\lambda\mu}\,\partial_\lambda\,\partial_\mu U_A + {}^{(p)}h_A^{B\,\lambda}\partial_\lambda U_B + {}^{(p)}k_A^B U_B,$$

et les coefficients, pour p quelconque, s'expriment en fonction de ceux relatifs à $p = 0$ (${}^{\cdot}h^\lambda$ et ${}^{\cdot}k = 0$), à $p = 1$ (${}'h_\alpha^{\beta\lambda}$ et ${}'k_\alpha^\beta$) et à $p = 2$ (${}''h_{\alpha_1\alpha_2}^{\beta_1\beta_2\lambda}$ et ${}''k_{\alpha_1\alpha_2}^{\beta_1\beta_2}$) [2]

$$(1)\quad \begin{cases} {}^{(p)}h_A^{B\lambda} = {}^{(p)}h_{\alpha_1\ldots\alpha_p}^{\beta_1\ldots\beta_p\,\lambda} = -(p-1)\,\delta_A^B\,{}^{\cdot}h^\lambda + \displaystyle\sum_{u=1}^{p}\delta_{A_u}^{B_u}\,{}'h_{\alpha_u}^{\beta_u\lambda}, \\ {}^{(p)}k_A^B = {}^{(p)}k_{\alpha_1\ldots\alpha_p}^{\beta_1\ldots\beta_p} = -(p-2)\displaystyle\sum_{u=1}^{p}\delta_{A_u}^{B_u}\,{}'k_{\alpha_u}^{\beta_u} + \sum_{u=1}^{p}\sum_{v=u+1}^{p}\delta_{A_{uv}}^{B_{uv}}\,{}''k_{\alpha_u\alpha_v}^{\beta_u\beta_v}. \end{cases}$$

Le bi-1-tenseur de transport le long des géodésiques isotropes, $t_{\alpha'}^{\beta}(\xi, x)$, est une fonction de λ solution du système différentiel [3]

$$\frac{dt_{\alpha'}^{\beta}}{d\lambda} = -[\Gamma_{\rho\sigma}^{\beta}]_\xi\,([g^{\sigma 0}]_\xi + p_i\,[g^{\sigma i}]_\xi)\,t_{\alpha'}^{\rho} = {}'C_\rho^\beta\,t_{\alpha'}^{\rho}; \qquad t_{\alpha'}^{\beta}(0) = \delta_\alpha^\beta.$$

Le bi-p-tenseur de transport le long des géodésiques isotropes, ${}^{(p)}T_{A'}^{B}(\xi, x)$ est sa $p^{\text{ième}}$ puissance tensorielle; c'est donc la solution égale à δ_A^B pour $x = \xi$ du système différentiel linéaire de matrice

$${}^{(p)}C_R^B = \sum_{u=1}^{p}\delta_{R_u}^{B_u}\,{}'C_{\rho_u}^{\beta_u}.$$

On rappelle [4] que la paramétrix ${}^{(p)}\sigma_A^B$ vérifie le système différentiel linéaire de matrice

$${}^{(p)}Q_R^B = \frac{1}{2}\{[{}^{(p)}h_R^{B0}]_\xi + p_i\,[{}^{(p)}h_R^{Bi}]_\xi - \delta_R^B\,(2\,\partial_j\,[g^{0j}]_\xi + 2\,p_i\,\partial_j\,[g^{ij}]_\xi + [g^{ij}]_\xi\,\partial_j\,p_i)\}$$

$$= \sum_{u=1}^{p}\delta_{R_u}^{B_u}\,{}'Q_{\rho_u}^{\beta_u} - (p-1)\,\delta_R^B\,{}^{\cdot}Q = \sum_{u=1}^{p}\delta_{R_u}^{B_u}\,({}'C_{\rho_u}^{\beta_u} + \delta_{\rho_u}^{\beta_u}\,{}^{\cdot}Q) - (p-1)\,\delta_R^B\,{}^{\cdot}Q = {}^{(p)}C_R^B + \delta_R^B\,{}^{\cdot}Q.$$

Comme, pour $\lambda = 0$, $\lim {}^{(p)}\sigma_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}}(\lambda)/{}^{\cdot}\sigma(\lambda) = \delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}}$, on voit que

$$(2)\qquad {}^{(p)}\sigma_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}}(\lambda) = {}^{\cdot}\sigma(\lambda)\, {}^{(p)}\mathrm{T}_{\mathrm{A}'}^{\mathrm{B}}(\lambda).$$

2. *Termes de diffusion.* — Il vient, en comparant l'expression (3) de ${}^{(p)}\mathrm{M}_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}}$ à celles de ${}^{\cdot}\mathrm{M}$, ${}'\mathrm{M}_{\alpha}^{\beta}$, ${}''\mathrm{M}_{\alpha_1\alpha_2}^{\beta_1\beta_2}$,

$$(3)\qquad {}^{(p)}\mathrm{M}_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} = \frac{1}{2}(p-1)(p-2)\, {}^{(p)}\mathrm{T}_{\mathrm{A}'}^{\mathrm{B}}\, {}^{\cdot}\mathrm{M} - (p-2)\sum_{u=1}^{p} {}^{(p-1)}\mathrm{T}_{\mathrm{A}'_u}^{\mathrm{B}_u}\, {}'\mathrm{M}_{\alpha_u}^{\beta_u} + \sum_{u=1}^{p}\sum_{v=u+1}^{p} {}^{(p-2)}\mathrm{T}_{\mathrm{A}'_{uv}}^{\mathrm{B}_{uv}}\, {}''\mathrm{M}_{\alpha_u\alpha}^{\beta_u\beta_v},$$

et l'on trouve, d'autre part, pour ${}''\mathrm{M}_{\alpha_1\alpha_2}^{\beta_1\beta_2}$ lui-même.

$$(4)\qquad {}''\mathrm{M}_{\alpha_1\alpha_2}^{\beta_1\beta_2} - {}'\mathrm{M}_{\alpha_1}^{\beta_1}\, t_{\alpha'_2}^{\beta_2} - t_{\alpha'_1}^{\beta_1}\, {}'\mathrm{M}_{\alpha_2}^{\beta_2} + t_{\alpha'_1}^{\beta_1} t_{\alpha'_2}^{\beta_2}\, {}^{\cdot}\mathrm{M} = 2\, {}^{\cdot}\sigma\left(\left[g^{\lambda\mu}\nabla_\lambda t_{\alpha'_1}^{\beta_1}\nabla_\mu t_{\alpha'_2}^{\beta_2}\right]_\xi - \mathrm{R}_{\rho_1}{}^{\beta_1}{}_{,\rho_2}{}^{\beta_2}\, t_{\alpha'_1}^{\rho_1} t_{\alpha'_2}^{\rho_2}\right),$$

ou, sous une forme mieux adaptée aux calculs pratiques :

$$2\, {}^{\cdot}\sigma\left(g^{ij}\left\{\partial_i\left[t_{\alpha'_1}^{\beta_1}\right]_\xi + \left(\Gamma_{\rho_1 i}^{\beta_1} - p_i\Gamma_{\rho_1 0}^{\beta_1}\right)t_{\alpha'_1}^{\rho_1}\right\}\left\{\partial_j\left[t_{\alpha'_2}^{\beta_2}\right]_\xi + \left(\Gamma_{\rho_2 i}^{\beta_2} - p_i\Gamma_{\rho_2 0}^{\beta_2}\right)t_{\alpha'_2}^{\rho_2}\right\} - \mathrm{R}_{\rho_1}{}^{\beta_1}{}_{,\rho_2}{}^{\beta_2}\, t_{\alpha'_1}^{\rho_1} t_{\alpha'_2}^{\rho_2}\right).$$

Par les formules de Kirchhoff [(3), (4)], (3) et (4) *permettent de déduire les termes de diffusion du propagateur d'ordre p de ceux des propagateurs d'ordre* 0 *et* 1.

3. *Cas quasi-minkowskien.* — Soit $f_{\mathrm{A}}(x)$ un champ p-tensoriel donné, *à support compact.*

Dans le cas de la métrique minkowskienne, le bitenseur de transport se réduit à l'identité, $\Delta = \lambda^2 \sin\theta'$, ${}^{\cdot}\sigma = |\lambda|^{-1}$ et ${}^{(p)}\mathrm{M}_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} = 0$ pour tout p. Les solutions $\overset{(0)}{\mathrm{U}}{}_{\mathrm{A}}^{\pm}$ de l'équation $\eta^{\lambda\mu}\partial_\lambda\partial_\mu \mathrm{U}_{\mathrm{A}} = f_{\mathrm{A}}$ sont

$$(5)\qquad \overset{(0)}{\mathrm{U}}{}_{\mathrm{A}}^{\pm}(\xi) = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pm\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} f_{\mathrm{A}}[\xi^0+\lambda,\ \xi^i - \lambda q_i(\theta',\theta'')]\,|\lambda|\sin\theta'\, d\lambda\, d\theta'\, d\theta''.$$

Si la métrique est quasi-minkowskienne, on déduit des formules de Kirchhoff au premier ordre infinitésimal :

$$\overset{(0)}{\mathrm{U}}{}_{\mathrm{A}}^{\pm}(\xi) + \overset{(1)}{\mathrm{U}}{}_{\mathrm{A}}^{\pm}(\xi) = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pm\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\Big\{-{}^{(p)}\overset{(1)}{\mathrm{M}}{}_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}}\, \overset{(0)}{\mathrm{U}}{}_{\mathrm{B}}^{\pm}[\xi^0+\lambda,\ \xi^i-\lambda q_i(\theta',\theta'')]\,\lambda^2\sin\theta' + {}^{(p)}\overset{(1)}{\mathrm{S}}{}_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} f_{\mathrm{B}}[\xi^0+\lambda,\ \xi^i-\lambda q_i(\theta',\theta'')] + |\lambda|\sin\theta'\,\delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}}[f_{\mathrm{B}}(x)]_\xi\Big\}\, d\lambda\, d\theta'\, d\theta''.$$

On a posé ${}^{(p)}\mathrm{S}_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} = -\, {}^{(p)}\mathrm{T}_{\mathrm{A}'}^{\mathrm{B}}\, {}^{\cdot}\sigma\Delta$. Les deux derniers termes donnent directement la partie des noyaux élémentaires approchés dont le support est sur $\Gamma_\xi^{\pm}$. Dans le premier terme, on substitue l'expression (5) de $\overset{(0)}{\mathrm{U}}{}_{\mathrm{B}}^{\pm}$, où les variables d'intégration sont les trois paramètres $\bar\lambda$, $\bar\theta'$, $\bar\theta''$ décrivant le conoïde caractéristique de sommet $[\xi^0 + \lambda,\ \xi^i - \lambda q_i(\theta', \theta'')]$ [première étape de la méthode d'itération (4)]. L'emploi des six variables d'intégration

$$\bar\theta',\bar\theta'',\qquad z^0 = \lambda + \bar\lambda,\qquad z^i = -\lambda q_i(\theta',\theta'') - \bar\lambda q_i(\bar\theta',\bar\theta''),$$

où les z^α sont les composantes, dans l'espace minkowskien tangent, du vecteur $\overrightarrow{\xi x}$, fait apparaître les termes de diffusion, approchés au premier ordre infinitésimal, des noyaux élémentaires :

$$(6)\qquad {}^{(p)}\overset{(1)}{\mathrm{F}}{}^{\mathrm{B}\pm}_{\mathrm{A}}(\xi, x) = \frac{-1}{16\pi^2}\int_0^{\pi}\sin\bar\theta'\,d\bar\theta'\int_0^{2\pi}d\bar\theta''\,\frac{\lambda\bar\lambda}{z^0+z^i q_i(\bar\theta', \bar\theta'')} \times {}^{(p)}\overset{(1)}{\mathrm{M}}{}^{\mathrm{B}}_{\mathrm{A}}\left[\xi^0+z^0-\bar\lambda,\ \xi^i+z^i+\bar\lambda q_i(\bar\theta', \bar\theta'')\right].$$

L'équation (3) donne, au premier ordre infinitésimal,

$${}^{(p)}\overset{(1)}{\mathrm{M}}{}^{\mathrm{B}}_{\mathrm{A}} = \frac{1}{2}(p-1)(p-2)\,\delta^{\mathrm{B}}_{\mathrm{A}}\,{}^{\cdot}\overset{(1)}{\mathrm{M}} - (p-2)\sum_{u=1}^{p}\delta^{\mathrm{B}_u}_{\mathrm{A}_u}\,{}'\overset{(1)}{\mathrm{M}}{}^{\beta_u}_{\alpha_u} + \sum_{u=1}^{p}\sum_{v=u+1}^{p}\delta^{\mathrm{B}_{uv}}_{\mathrm{A}_{uv}}\,{}''\overset{(1)}{\mathrm{M}}{}^{\beta_u\beta_v}_{\alpha_u\alpha_v}.$$

D'après (6), ${}^{(p)}\overset{(1)}{\mathrm{F}}{}^{\mathrm{B}\pm}_{\mathrm{A}}(\xi, x)$ vérifie cette relation de décomposition. Or $\delta^{\mathrm{B}}_{\mathrm{A}}$ et ${}^{(p)}\overset{(1)}{\mathrm{T}}{}^{\mathrm{B}}_{\mathrm{A}'}$, donc ${}^{(p)}\overset{(1)}{\mathrm{S}}{}^{\mathrm{B}}_{\mathrm{A}}$ la vérifient aussi. Elle est donc vérifiée par les noyaux élémentaires ${}^{(p)}\mathrm{E}^{\mathrm{B}\pm}_{\mathrm{A}}(\xi, x)$ et le propagateur ${}^{(p)}\mathrm{G}^{\mathrm{B}}_{\mathrm{A}}(\xi, x)$ approchés au premier ordre infinitésimal :

$$(7)\qquad {}^{(p)}\mathrm{G}^{\mathrm{B}}_{\mathrm{A}}(\xi, x) = \frac{1}{2}(p-1)(p-2)\,\delta^{\mathrm{B}}_{\mathrm{A}}\,{}^{\cdot}\mathrm{G}(\xi, x) - (p-2)\sum_{u=1}^{p}\delta^{\mathrm{B}_u}_{\mathrm{A}_u}\,{}'\mathrm{G}^{\beta_u}_{\alpha_u}(\xi, x) + \sum_{u=1}^{p}\sum_{v=u+1}^{p}\delta^{\mathrm{B}_{uv}}_{\mathrm{A}_{uv}}\,{}''\mathrm{G}^{\beta_u\beta_v}_{\alpha_u\alpha_v}(\xi, x).$$

On déduit de même de (4), au premier ordre,

$$(8)\qquad {}''\mathrm{G}^{\beta_1\beta_2}_{\alpha_1\alpha_2}(\xi, x) = {}'\mathrm{G}^{\beta_1}_{\alpha_1}(\xi, x)\,\delta^{\beta_2}_{\alpha_2} + \delta^{\beta_1}_{\alpha_1}\,{}'\mathrm{G}^{\beta_2}_{\alpha_2}(\xi, x) - \delta^{\beta_1}_{\alpha_1}\delta^{\beta_2}_{\alpha_2}\,{}^{\cdot}\mathrm{G}(\xi, x) + z^0\,|z^0|^{-1}\,\mathrm{P}^{\beta_1\beta_2}_{\alpha_1\alpha_2}(\xi, x),$$

$$(9)\qquad \begin{cases} \mathrm{P}^{\beta_1\beta_2}_{\alpha_1\alpha_2}(\xi, x) = -\dfrac{\mathrm{Y}(\eta_{\lambda\mu}z^\lambda z^\mu)}{8\pi^2}\displaystyle\int_0^{\pi}\sin\bar\theta'\,d\bar\theta'\int_0^{2\pi}d\bar\theta''\,\frac{\bar\lambda}{z^0+z^i q_i(\bar\theta', \bar\theta'')} \\ \qquad\qquad \times \overset{(1)}{\mathrm{R}}{}_{\alpha_1}{}^{\beta_1}{}_{,\alpha_2}{}^{\beta_2}\left[\xi^0+z^0-\bar\lambda,\ \xi^i+z^i+\bar\lambda q_i(\bar\theta', \bar\theta'')\right], \\ \mathrm{Y}(t) = +1 \ \text{ si } t>0, \quad 0 \ \text{ si } t<0; \qquad \bar\lambda = \dfrac{1}{2}\eta_{\lambda\mu}z^\lambda z^\mu\left[z^0+z^i q_i(\bar\theta', \bar\theta'')\right]^{-1}. \end{cases}$$

4. *Métrique de Schwarzschild en coordonnées de Weyl.* — On a vu ([3]) que, si $x\in\Omega_\xi$, les propagateurs scalaire et vectoriel n'ont pas de terme de diffusion à l'approximation linéaire par rapport au paramètre a. On déduit de (4) et (3) que *les propagateurs tensoriels d'ordre $p\geqq 2$ ont à cette approximation un terme de diffusion non nul* ([5]) correspondant à $\mathrm{P}^{\beta_1\beta_2}_{\alpha_1\alpha_2}(\xi, x)$

$$(10)\qquad \langle {}^{(p)}\mathrm{G}^{\mathrm{B}}_{\mathrm{A}}(\xi, x), f_{\mathrm{B}}(x)\rangle = \frac{z^0}{|z^0|}\sum_{u=1}^{p}\sum_{v=u+1}^{p}\langle \mathrm{P}^{\beta_u\beta_v}_{\alpha_u\alpha_v}(\xi, x), f_{\alpha_1\ldots\beta_u\ldots\beta_v\ldots\alpha_p}(x)\rangle - \frac{1}{4\pi}\iiint_{x\in\Gamma_\xi}\left[{}^{(p)}\mathrm{T}^{\mathrm{B}}_{\mathrm{A}'}(\xi, x)\,f_{\mathrm{B}}(x)\right]_\xi \lambda\sin\theta'\,d\lambda\,d\theta'\,d\theta''.$$

Les seules composantes non nulles du tenseur de courbure étant

$$(11)\qquad \begin{cases} \overset{(1)}{\mathrm{R}}{}_0{}^b{}_{,a}{}^0(y^\lambda) = \overset{(1)}{\mathrm{R}}{}_a{}^0{}_{,0}{}^b(y^\lambda) = \overset{(1)}{\mathrm{R}}{}_a{}^0{}_{,b}{}^0(y^\lambda) = \overset{(1)}{\mathrm{R}}{}_0{}^a{}_{,0}{}^b(y^\lambda) = a\,(r^2\delta^b_a - 3y^a y^b)\,r^{-5}, \\ \overset{(1)}{\mathrm{R}}{}_{a_1}{}^{b_1}{}_{,a_2}{}^{b_2}(y^\lambda) = \delta_{a_1a_2}\overset{(1)}{\mathrm{R}}{}_0{}^{b_1}{}_{,0}{}^{b_2}(y^\lambda) + \delta^{b_1b_2}\overset{(1)}{\mathrm{R}}{}_{a_1}{}^0{}_{,a_2}{}^0(y^\lambda) - \delta^{b_2}_{a_1}\overset{(1)}{\mathrm{R}}{}_0{}^{b_1}{}_{,a_2}{}^0(y^\lambda) - \delta^{b_1}_{a_2}\overset{(1)}{\mathrm{R}}{}_{a_1}{}^0{}_{,0}{}^{b_2}(y^\lambda) \end{cases}$$

(en posant $r^2 = \delta_{ij}\, y^i y^j$), les composantes non nulles du terme de diffusion du propagateur approché sont les mêmes, et il suffit de calculer $P^{h0}_{0a}(\xi, x)$ selon (9) et (11); on vérifie que son expression reste bornée quand $x \in \Gamma_\xi$.

Pour obtenir le propagateur approché correspondant à une classe de p-tenseurs possédant des symétries partielles ou complètes, il suffit de faire dans (10) les regroupements nécessaires pour que n'apparaissent que des composantes *indépendantes* $f_B(x)$. Ainsi, les propagateurs approchés relatifs aux dalembertiens sur les 2-tenseurs symétriques [potentiel de gravitation ([1])], et sur les 2-formes (champs électromagnétique), s'obtiennent respectivement en remplaçant dans [(10), $p = 2$] la 2e puissance tensorielle de $t^{\beta}_{\alpha'}$, par sa 2e puissance symétrique ou sa 2e puissance extérieure, et le terme de diffusion $\pm P^{\beta_1\beta_2}_{\alpha_1\alpha_2}$ par

$$\pm(P^{\beta_1\beta_2}_{\alpha_1\alpha_2} + P^{\beta_2\beta_1}_{\alpha_1\alpha_2}) \quad \text{ou} \quad \pm(P^{\beta_1\beta_2}_{\alpha_1\alpha_2} - P^{\beta_2\beta_1}_{\alpha_1\alpha_2}).$$

Pour l'équation du champ électromagnétique, où la source $f_{[\beta_1\beta_2]}(x)$ dérive d'un quadri-potentiel $\varphi_\beta(x)$, le terme de diffusion du propagateur antisymétrique d'ordre 2 apporte une contribution nulle, en accord avec le résultat obtenu pour le potentiel ([3]), en vertu de l'identité ([4])

$$\nabla_{\beta_1}{}'G^{\beta_1\beta_2}_{[\alpha_1\alpha_2]}(\xi, x) + \nabla_{\alpha_1}{}'G^{\beta_2}_{\alpha_2}(\xi, x) - \nabla_{\alpha_2}{}'G^{\beta_2}_{\alpha_1}(\xi, x) \equiv 0.$$

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Propagateurs et commutateurs en Relativité générale*, chap. I (*Publications mathématiques I. H. E. S.*, no 10, 1961, p. 295-324).

(2) On notera

$$\delta^{B}_{A} = \prod_{w=1}^{p} \delta^{\beta_w}_{\alpha_w}; \qquad \delta^{B_u}_{A_u} = \prod_{\substack{w=1 \\ w\neq u}}^{p} \delta^{\beta_w}_{\alpha_w}; \qquad \delta^{B_{uv}}_{A_{uv}} = \prod_{\substack{w=1 \\ w\neq u,\, v}}^{p} \delta^{\beta_w}_{\alpha_w}.$$

(3) Pour les notations p_i, q_i, θ', θ'', λ, ξ, Γ_ξ, $\mathcal{C}_\xi$, Ω_ξ, $[\ \ ]_\xi$, Δ, σ^B_A, M^B_A, pour la méthode de calcul des propagateurs, et pour les résultats sur les propagateurs approchés d'ordre 0 et 1, *voir* J. COLLEAU, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4596.

(4) Y. BRUHAT, *Thèse*, chap. I et III (*Acta Math.*, 88, 1952, p. 141-225).

(5) Au contraire, les propagateurs tensoriels d'ordre quelconque associés à l'opérateur $\nabla^\lambda\nabla_\lambda$ n'ont pas de termes de diffusion à cette approximation.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie quantique du pouvoir rotatoire naturel des molécules.* Note (*) de Mme **Annette Crémieu**, MM. **Pierre Smet** et **Jacques Tillieu**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. L'étude électromagnétique phénoménologique des milieux optiquement actifs montre [(1), (2)] que le moment dipolaire électrique induit par l'action d'une onde lumineuse, de pulsation ω, peut être écrit sous la forme (après moyenne sur toutes les orientations de la molécule)

$$\overline{\vec{P}}_{\text{ind}} = \alpha \vec{\mathcal{E}} - \frac{\gamma}{c} \dot{\vec{B}}. \tag{1}$$

Le pouvoir rotatoire naturel pour un milieu d'indice de réfraction n comportant $\mathcal{N}$ molécules par unité de volume, est alors donné par

$$\rho = \frac{4\pi\omega^2 \mathcal{N}}{c^2} \frac{n^2+2}{3} \gamma. \tag{2}$$

2. Le problème de la détermination du coefficient γ à l'aide de la mécanique quantique a été résolu par divers auteurs [(3), (4)], principalement par Condon (1) dans le cas des molécules, en utilisant la méthode de variation des constantes de Dirac. Celle-ci a le gros inconvénient de nécessiter la connaissance des fonctions d'onde de tous les états non perturbés de la molécule; il est donc intéressant de faire appel à une méthode où n'intervienne que la fonction d'onde $\psi_0^{(0)}$ de l'état fondamental, le seul qu'on puisse considérer pratiquement dans des calculs effectifs. Une telle méthode a été indiquée récemment par Mavroyannis et Stephen (5) d'une part, et Karplus d'autre part (6); outre l'avantage de n'utiliser que $\psi_0^{(0)}$, elle est susceptible de se prêter à des calculs approchés plus facilement que la méthode de Dirac.

3. Nous considérons une molécule soumise à l'action d'une onde lumineuse plane polarisée rectilignement, représentée par le potentiel-vecteur

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 \left\{ \exp\left[i\left(\omega t - \vec{k}.\vec{r}\right)\right] + \exp\left[-i\left(\omega t - \vec{k}.\vec{r}\right)\right] \right\}. \tag{3}$$

Si l'on néglige les termes quadratiques en $\vec{A}_0$, on a l'hamiltonien du système perturbé

$$H = H^{(0)} - \sum_j \frac{e_j}{m_j c} \left[\vec{A}_0 \exp\left(-i\vec{k}.\vec{r}_j\right) \vec{p}_j e^{i\omega t} + \vec{A}_0 \exp\left(+i\vec{k}.\vec{r}_j\right) \vec{p}_j e^{-i\omega t}\right]. \tag{4}$$

La fonction d'onde perturbée $\Psi(\vec{R}, t)$, qui obéit à l'équation d'évolution (on désigne par $\vec{R}$ l'ensemble des vecteurs positions $\vec{r}_j$ des N particules de la molécule)

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \tag{5}$$

est écrite, d'après ([5]) et ([6]), sous la forme

$$(6.1)\qquad \Psi(\vec{R}, t) = \Psi^{(0)}(\vec{R}, t) + \Psi^{(1)}(\vec{R}, t),$$

avec

$$(6.2)\qquad \Psi^{(0)}(\vec{R}, t) = e^{-i\omega_0 t}\psi_0^{(0)}(\vec{R}),$$

$$(6.3)\qquad \Psi^{(1)}(\vec{R}, t) = \vec{A}_0\left[\vec{F}^{+}e^{i(\omega-\omega_0)t} + \vec{F}^{-}e^{-i(\omega+\omega_0)t}\right]\psi_0^{(0)}.$$

Les deux fonctions vectorielles $\vec{F}^{\pm}(\vec{R})$, indépendantes du temps, vérifient des équations obtenues en portant les relations (6) dans (5) et séparant les équations aux divers ordres en $\vec{A}_0$, soit, en posant $\varepsilon = \pm 1$,

$$(7)\qquad -\hbar(\varepsilon\omega - \omega_0)\vec{F}^{\varepsilon}\psi_0^{(0)} - H^{(0)}(\vec{F}^{\varepsilon}\psi_0^{(0)}) + \sum_j \frac{e_j}{m_j c}\exp(-i\varepsilon\vec{k}.\vec{r}_j)\vec{p}_j\psi_0^{(0)} = 0.$$

Dans le domaine des fréquences considérées, il suffit d'utiliser le développement

$$(8)\qquad \exp(\pm i\vec{k}.\vec{r}_j) = 1 \pm i\vec{k}.\vec{r}_j.$$

Les fonctions $\vec{F}^{\varepsilon}(\vec{R}; \vec{k}, \omega)$ peuvent être développées de manière analogue en considérant, dans ce calcul formel, $\vec{k}$ et ω comme des quantités indépendantes, soit

$$(9)\qquad \vec{F}^{\varepsilon}(\vec{R}; \vec{k}, \omega) = \vec{F}_1^{\varepsilon}(\vec{R}; \omega) + \vec{k}.\vec{\vec{F}}_2^{\varepsilon}(\vec{R}; \omega),$$

les vecteurs $\vec{F}_1^{\varepsilon}$ sont alors solutions de

$$(10)\qquad -\hbar(\varepsilon\omega - \omega_0)\vec{F}_1^{\varepsilon}\psi_0^{(0)} - H^{(0)}(\vec{F}_1^{\varepsilon}\psi_0^{(0)}) + \sum_j \frac{e_j}{m_j c}\vec{p}_j\psi_0^{(0)} = 0,$$

tandis que les fonctions tensorielles $\vec{\vec{F}}_2^{\varepsilon}$ ne contribuent au pouvoir rotatoire que par leurs parties antisymétriques. Si nous remplaçons ces parties antisymétriques par leurs pseudo-vecteurs duaux, notés $\overleftrightarrow{F}_2^{\varepsilon}$, ceux-ci sont solutions de

$$(11)\qquad -\hbar(\varepsilon\omega - \omega_0)\overleftrightarrow{F}_2^{\varepsilon}\psi_0^{(0)} - H^{(0)}(\overleftrightarrow{F}_2^{\varepsilon}\psi_0^{(0)}) - i\varepsilon\overleftrightarrow{M}\psi_0^{(0)} = 0,$$

où $\overleftrightarrow{M}$ est l'opérateur moment magnétique non perturbé de la molécule.

4. La possession des fonctions $\vec{F}_1^{\varepsilon}$ et $\overleftrightarrow{F}_2^{\varepsilon}$ permet de calculer, à l'aide de la fonction Ψ supposée normée, la valeur moyenne de l'opérateur moment électrique dipolaire $P = \sum_j e_j\vec{r}_j$, soit

$$(12)\qquad \langle\vec{P}\rangle = \langle\Psi|\vec{P}|\Psi\rangle.$$

Le moment électrique induit peut être écrit, en utilisant (6.2), (9) et négligeant les termes quadrupolaires

$$(13)\qquad \begin{aligned}\vec{P}_{ind} = \langle \vec{P} \rangle^{(1)} &= \langle \Psi^{(0)} | \vec{P} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \vec{P} | \Psi^{(0)} \rangle \\ &= \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P}[\vec{A}_0 . (\vec{F}_1^{\pm} + \vec{F}_1^{\pm *})] | \psi_0^{(0)} \rangle e^{+i\omega t} \\ &+ \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P}[\vec{A}_0 . (\vec{F}_1^{\pm *} + \vec{F}_1^{\pm})] | \psi_0^{(0)} \rangle e^{-i\omega t} \\ &+ \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P}[(\vec{k} \wedge \vec{A}_0) . (\vec{F}_2^{\pm} + \vec{F}_2^{\pm *})] | \psi_0^{(0)} \rangle e^{+i\omega t} \\ &+ \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P}[(\vec{k} \wedge \vec{A}_0) . (\vec{F}_2^{\pm *} + \vec{F}_2^{\pm})] | \psi_0^{(0)} \rangle e^{-i\omega t}.\end{aligned}$$

En utilisant les propriétés d'une onde plane, en décomposant $\vec{F}_1^{\pm}$ et $\vec{F}_2^{\pm}$ en parties réelles et imaginaires (de manière générale, on pose $f = f_r + i f_i$), et en faisant la moyenne sur toutes les orientations de la molécule par rapport à la direction de $\vec{A}_0$, nous obtenons à partir de (13)

$$(14)\qquad \begin{aligned}\overline{\vec{P}}_{ind} = &- \frac{c}{3\omega} \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} . (\vec{F}_{1i}^{\pm} - \vec{F}_{1i}^{\mp}) | \psi_0^{(0)} \rangle \vec{\mathcal{E}} \\ &+ \frac{c}{3\omega^2} \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} . (\vec{F}_{1r}^{\pm} + \vec{F}_{1r}^{\mp}) | \psi_0^{(0)} \rangle \dot{\vec{\mathcal{E}}} \\ &- \frac{1}{3} \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} . (\vec{F}_{2i}^{\pm} - \vec{F}_{2i}^{\mp}) | \psi_0^{(0)} \rangle \vec{B} \\ &+ \frac{1}{3\omega} \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} . (\vec{F}_{2r}^{\pm} + \vec{F}_{2r}^{\mp}) | \psi_0^{(0)} \rangle \dot{\vec{B}}\end{aligned}$$

La comparaison entre (1) et (14) donne le pouvoir rotatoire naturel

$$(15)\qquad \rho = \frac{4\pi\omega\mathcal{N}}{c} \frac{n^2+2}{9} \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} . (\vec{F}_{2r}^{\pm} + \vec{F}_{2r}^{\mp}) | \psi_0^{(0)} \rangle.$$

D'autre part, il est possible de montrer, en utilisant l'équation (10) et des propriétés générales des opérateurs $\vec{p}_j$ et $\vec{P}$, que le terme en $\vec{\mathcal{E}}$ est toujours nul, quel que soit le caractère réel ou complexe de $\psi_0^{(0)}$, ce qui généralise un résultat établi par Condon pour les fonctions d'onde réelles.

5. La grande majorité des molécules possède un état fondamental non dégénéré. Dans ce cas, la fonction $\psi_0^{(0)}$ peut être prise réelle et l'on voit, d'après (10) et (11), que $\vec{F}_1^{\pm}$ est imaginaire pure et $\vec{F}_2^{\pm}$ réelle pure. La formule (14) se simplifie quelque peu et devient

$$(16)\qquad \begin{aligned}\overline{\vec{P}}_{ind} = &- \frac{c}{3\omega} \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} . (\vec{F}_{1i}^{\pm} - \vec{F}_{1i}^{\mp}) | \psi_0^{(0)} \rangle \mathcal{E} \\ &+ \frac{1}{3\omega} \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} . (\vec{F}_{2r}^{\pm} + \vec{F}_{2r}^{\mp}) | \psi_0^{(0)} \rangle \dot{\vec{B}}.\end{aligned}$$

En utilisant les équations (11) et la relation de fermeture pour le système complet des fonctions non perturbées $\psi_l^{(0)}$, on voit facilement que le coefficient de $\dot{\vec{B}}$ peut être écrit

$$(17)\qquad -\frac{\gamma}{c} = \frac{2i}{3\hbar} \sum_l \frac{\langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} | \psi_l^{(0)} \rangle \langle \psi_l^{(0)} | \vec{M} | \psi_0^{(0)} \rangle}{(\omega_0 - \omega_l)^2 - \omega^2}.$$

On retrouve donc le pouvoir rotatoire sous une forme très voisine de celle indiquée par Condon (1) et Mathieu (2); une légère différence provient du fait que nous ne faisons pas l'hypothèse, implicite chez ces auteurs, que toutes les fonctions $\psi_l^{(0)}$ sont réelles. Il est intéressant, en outre, de remarquer qu'ils obtiennent un terme en $\overrightarrow{B}$, considéré comme négligeable par la suite; la méthode de cette Note permet de montrer que ce terme est nul lorsque $\psi_0^{(0)}$ est réelle, ce qui revient à établir une règle de sommation indiquant que

$$(18) \qquad \frac{2}{\hbar}\sum_l \frac{\omega_0-\omega_l}{(\omega_0-\omega_l)^2-\omega^2}\,\mathrm{Re}\Big[\big\langle\psi_0^{(0)}\big|\overrightarrow{P}\big|\psi_l^{(0)}\big\rangle\big\langle\psi_l^{(0)}\big|\overrightarrow{M}\big|\psi_0^{(0)}\big\rangle\Big]=0.$$

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) E. U. CONDON, *Rev. Mod. Phys.*, 9, 1937, p. 444.
(2) J.-P. MATHIEU, *a. Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire naturel*, Édition du C. N. R. S., Paris, 1946; *b. Activité optique naturelle* (*Handbuch der Physik*, 28, Springer Verlag, Berlin, 1957, p. 333).
(3) M. BORN et P. JORDAN, *Elementare Quantenmechanik*, Springer Verlag, 1930, p. 250.
(4) L. ROSENFELD, *Z. Physik*, 52, 1928, p. 161.
(5) C. MAVROYANNIS et M. J. STEPHEN, *Mol. Phys.*, 5, 1962, p. 637.
(6) M. KARPLUS, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2723.

(*Département de Physique, Faculté des Sciences, 50, rue Gauthier-de-Châtillon, Lille.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE THÉORIQUE. — *Ondes de phase électroniques dans l'atome de béryllium* [1]. Note [*] de M. **Jean-Paul Auffray**, présentée par M. Louis de Broglie.

On présente les résultats d'un calcul portant sur l'atome de béryllium à l'état fondamental. On montre qu'il est possible d'interpréter ces résultats en associant à chaque électron une onde de phase spinorielle de la forme $f = \begin{pmatrix} a\,e^{+iS_a} \\ b\,e^{-iS_b} \end{pmatrix}$.

On sait que, d'après M. de Broglie, il conviendrait de concevoir l'électron comme un point matériel [2] enfoui au sein d'un phénomène ondulatoire (onde de phase) $f = a\,e^{iS}$, dans l'espace physique. Le point matériel serait alors soumis à l'action du potentiel quantique $Q = -(1/2)\,(\nabla^2 a/a)$ u. a. [3] et se déplacerait, suivant une trajectoire bien définie, à la vitesse $v = -\nabla S$ u. a. J'ai examiné la possibilité d'utiliser ce point de vue en Physique atomique, en traitant l'onde de phase, mathématiquement, comme un spineur, soit [4]

$$(1) \qquad f = \begin{pmatrix} a\,e^{+iS_a} \\ b\,e^{-iS_b} \end{pmatrix}.$$

On trouvera, dans la Note que voici, les résultats d'un calcul portant sur l'atome de béryllium à l'état fondamental, calcul au cours duquel j'ai fait appel à cette idée.

J'ai construit un développement de la fonction d'onde électronique de béryllium de la forme

$$(2) \qquad \psi_s = A(1s)^2(2s)^2 - B(1s)^2(4s)^2 - C(3s)^2(2s)^2 + D(3s)^2(4s)^2.$$

En utilisant le procédé variationnel habituel, avec des fonctions radiales orthonormales *ns* de la forme

$$\sum_k w_{nk}\, e^{-\alpha_k r}\, r^{n_k^*-1},$$

j'ai obtenu, pour l'énergie électronique, la valeur $-14{,}58_6$ u. a., en accord, à 0,3 % près, avec la valeur $-14{,}59_1$ u. a. déterminée par M. Weiss [5] comme valeur limite pour une fonction d'onde ne dépendant explicitement que des distances radiales des électrons au noyau. J'ai trouvé, en outre, que les coefficients A, B, C, D, pour lesquels l'énergie est minimale, satisfont la relation

$$(3) \qquad \frac{A}{B} = \frac{C}{D} \quad \text{à 0,1 \% près.}$$

Cette relation reflète la symétrie du développement (2). On s'assurera toutefois, compte tenu du fait que chaque terme de (2) est un déterminant de Slater, qu'il n'est pas facile de mettre en évidence cette symétrie de façon à retrouver le résultat (3). Un moyen simple de le faire est le suivant.

Soient les quatre spineurs

$$(4)\qquad \begin{cases} f_1^+=\begin{pmatrix} a_1\, e^{+iS_1} \\ a_3\, e^{-iS_3} \end{pmatrix}, & f_2^+=\begin{pmatrix} a_2\, e^{+iS_2} \\ a_4\, e^{-iS_4} \end{pmatrix}, \\ f_1^-=\begin{pmatrix} a_3\, e^{+iS_3} \\ a_1\, e^{-iS_1} \end{pmatrix}, & f_2^-=\begin{pmatrix} a_4\, e^{+iS_4} \\ a_2\, e^{-iS_2} \end{pmatrix}, \end{cases}$$

que nous associerons aux quatre électrons de béryllium, respectivement. Supposons, en première approximation, que les phases S_n ne dépendent que du temps t, et que les amplitudes a_n ne dépendent que de la distance radiale r au noyau. Posons donc

$$(5)\qquad S_n = E_n t, \qquad a_n = c_n ns.$$

La composante du produit antisymétrisé $f_1^+ f_1^- f_2^+ f_2^-$ qui possède la symétrie ${}^1S_0$ de l'état fondamental de béryllium s'écrit alors

$$(6)\qquad \psi_s = c_1^2 c_2^2 (1s)^2 (2s)^2 - c_1^2 c_4^2 (1s)^2 (4s)^2 - c_3^2 c_2^2 (3s)^2 (2s)^2 + c_3^2 c_4^2 (3s)^2 (4s)^2.$$

Ce développement est bien de la forme (2). En outre les coefficients,

$$(7)\qquad \begin{cases} A = c_1^2 c_2^2, & C = c_3^2 c_2^2, \\ B = c_1^2 c_4^2, & D = c_3^2 c_4^2 \end{cases}$$

satisfont bien la relation $A/B = C/D$.

Sans doute y a-t-il lieu d'observer que l'explication offerte ne constitue, du point de vue orthodoxe de la Mécanique quantique, qu'un artifice mathématique, sans portée physique réelle. Sa simplicité et son succès ne m'en paraissent que plus curieux. Je ne chercherai pas, toutefois, à tirer de conclusions générales de l'étude qui vient d'être présentée. Cette étude ne repose, après tout, que sur un seul exemple. Elle me semble néanmoins suggérer un moyen pratique d'utiliser les idées de M. de Broglie pour décrire la structure électronique des atomes à une approximation nettement supérieure à celle du procédé Hartree-Fock.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) Les travaux rapportés dans cette Note ont bénéficié de l'aide de l'U. S. Atomic Energy Commission. Les calculs ont été effectués à l'aide de la calculatrice électronique I. B. M. 7090 de l'Institut Courant des Sciences mathématiques.

(2) Ou, plus exactement, comme une petite singularité. La distinction, toutefois, n'est pas essentielle, dans le cadre de la présente étude.

(3) Unités atomiques (u. a.).

(4) Comme l'amplitude et la phase de l'onde, la vitesse de déplacement du point matériel, dans ce cas, dépendrait du spin, soit $v_a = -\nabla S_a$, $v_b = -\nabla S_b$.

(5) A. W. Weiss, *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 1826.

(*Courant Institute of Mathematical Sciences, New York University, New York, U. S. A.*)

Observations sur la Note précédente, par M. Louis de Broglie.

Les calculs de Chimie quantique de M. Auffray paraissent exacts, mais pour l'instant je n'aperçois pas clairement la relation qui pourrait exister entre les hypothèses de M. Auffray et les conceptions de la théorie de la double solution.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la conception unique du phénomène de combustion en mélange pauvre dans les moteurs à allumage commandé et à allumage par compression.* Note (*) de MM. **Rostislav Vichnievsky** et **Pierre Marceau**, présentée par M. Gustave Ribaud.

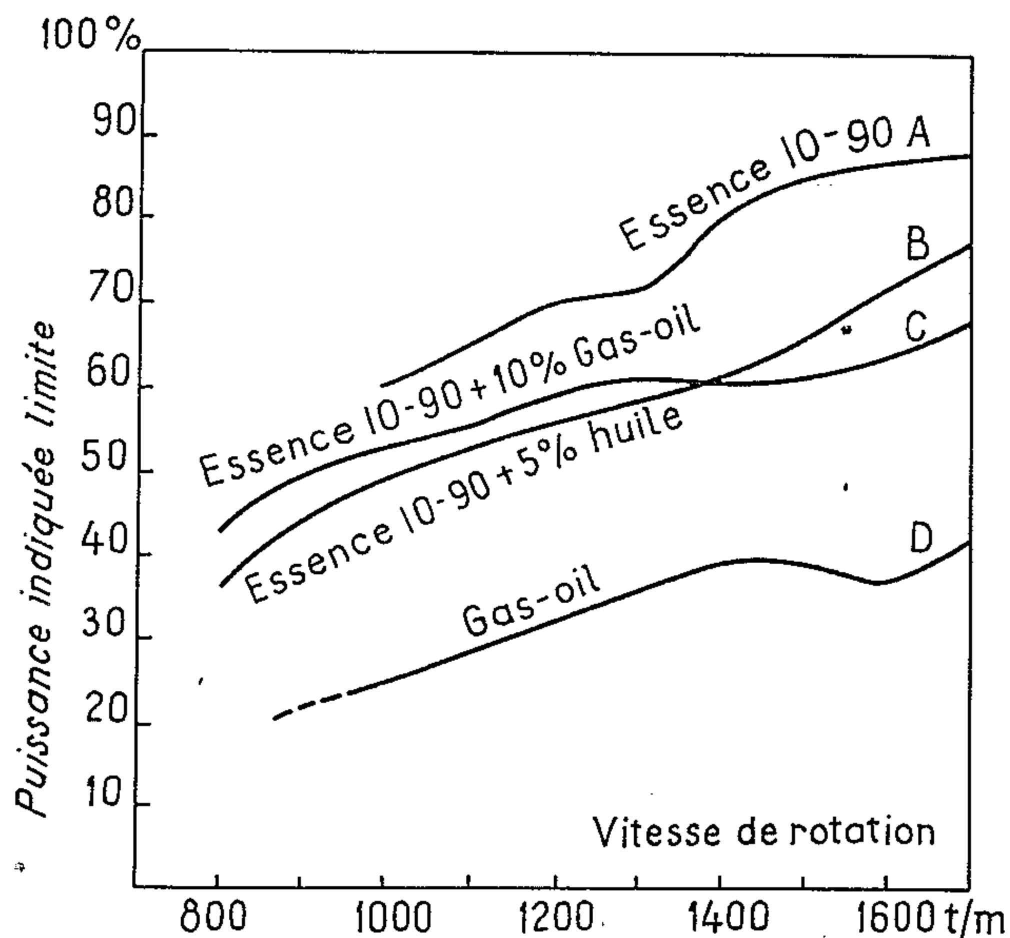
La combustion dans les moteurs à allumage commandé et la combustion dans les moteurs à allumage par compression alimentés en combustibles volatils présentent des points communs qui sont particulièrement marqués lorsqu'on utilise des mélanges à très faible proportion de combustible.

Dans les moteurs à allumage commandé à préparation externe du mélange, cette proportion de combustible ne peut pas descendre à moins de 60 % de la proportion stœchiométrique, proportion qui constitue la limite d'inflammation dans l'air des différents combustibles.

Dans les moteurs à allumage par compression où l'injection directe du combustible dans le cylindre assure une hétérogénéité, cette proportion globale moyenne peut descendre au-dessous de 20 % tout en restant localement au-dessus de 60 %. Il est difficile d'admettre que, dans les moteurs à allumage commandé, on arrive à réaliser un mélange parfaitement homogène, même en utilisant des gaz comme combustibles. En fait, le mélange est constitué par des volumes de gaz ou de vapeurs de combustibles liquides plus ou moins importants, entourés d'air. Les dispositifs prévus pour réaliser des mouvements d'air d'ensemble créent un brassage à grande échelle qui n'a que peu d'influence sur la diffusion des gaz combustibles dans l'air comme l'ont montré certains auteurs dans le cas des flammes turbulentes. L'action de ces dispositifs se manifeste sur les volumes enflammés que la circulation du gaz transporte d'un point à l'autre de la chambre, assurant ainsi l'inflammation du reste de la charge. Ces dispositifs tels que les soupapes à déflecteurs permettent de réduire la dispersion cyclique des diagrammes de pression et d'assurer le fonctionnement stable du moteur à allumage commandé avec une proportion de combustible globale voisine de 60 % de sa valeur en mélange stœchiométrique. Dans ces moteurs, pour assurer un fonctionnement stable aux richesses globales inférieures, il faut réaliser une hétérogénéité de la charge directement dans le cylindre.

Le rôle du transfert des foyers par le mouvement général de l'air peut être rapproché des conditions de fonctionnement des moteurs à allumage par compression alimentés en combustibles légers. Dans ces moteurs, l'inflammation a lieu en des points multiples où se trouvent réalisées des conditions d'inflammation favorables. A partir de ces points, la flamme se propage grâce au brassage des gaz. Lors de l'alimentation du moteur en combustibles lourds facilement inflammables, le nombre de ces foyers

est très grand. Pour les combustibles légers qui sont plus difficilement inflammables, le nombre des points initiaux est plus réduit et une plus grande fraction du mélange se trouve enflammée par la propagation de la flamme. Dans ces conditions, il faut que la durée de la combustion d'un volume élémentaire soit plus grande que le temps nécessaire pour que ce volume enflammé rencontre un autre volume où les conditions du mélange permettent la poursuite de la combustion. Les combustibles lourds pulvérisés donnent des gouttes de diamètre moyen plus grand que les combustibles légers par suite de la différence de leur viscosité et de leur tension superficielle. Par ailleurs, l'évaporation des combustibles



Puissance indiquée limite en fonction de la vitesse de rotation du moteur.

légers est plus rapide de sorte que la combustion de ces gouttes s'effectue plus rapidement. Pour une même vitesse de déplacement dans la charge que celle des gouttes de combustibles lourds, les gouttes de combustibles légers risquent de s'éteindre avant d'avoir enflammé un autre volume combustible. Ceci doit se traduire par une dispersion cyclique des diagrammes. C'est effectivement ce qu'on constate sur les moteurs à allumage par compression, alimentés en combustibles légers ou même en gaz.

L'expérience montre que le fonctionnement du moteur à allumage par compression, alimenté en combustibles légers, reste stable tant que la pression de combustion maximale dépasse la pression de compression de 3 à 5 kg/cm^2, ce qui correspond à la position de ce maximum sur la courbe de détente à moins de 5 à 7° après le point mort haut. En adoptant ce critère, on peut mesurer la courbe de puissance indiquée limite et en déduire la richesse globale du mélange.

La courbe A de la figure 1 a été obtenue lors de l'alimentation en essence d'indice d'octane 90 d'un moteur à allumage par compression au rapport volumique de compression 17. L'injection se faisait en deux phases : 30 % au moment du croisement des soupapes et 70 % avant le point mort haut en fin de la course de compression. La puissance indiquée limite, à la vitesse de rotation de 1600 t/mn, est alors de 85 % de la puissance indiquée maximale, ce qui correspond à une richesse globale du mélange de 0,45. L'addition à l'essence de 5 % d'huile de graissage permet d'abaisser au même régime de rotation la puissance indiquée limite à 72 % (courbe B) et l'addition à l'essence de 10 % de gazoil permet d'atteindre 65 % (courbe C). Ces limites restent bien au-dessus de la courbe limite relative au gazoil (courbe D) où, à 160 t/mn, on obtient une puissance indiquée limite de 35 %. La diminution de la pression d'injection qui permet d'obtenir des gouttes de diamètre plus grand réduit notablement la dispersion des diagrammes des pressions. Le même effet peut être obtenu par un accroissement de la vitesse de déplacement de la charge à l'intérieur du cylindre du moteur.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

LUMINESCENCE. — *Définition, à l'aide de champs magnétiques, des barrières de potentiel responsables de l'électroluminescence du* ZnS (Cu). Note (*) de MM. **Andréa Levialdi** et **Emanuele Guercigh**, présentée par M. Jean Wyart.

On observe au microscope des grains isolés de ZnS (Cu) électroluminescents, excités dans une cellule plane. Chaque grain renferme des sources lumineuses ponctuelles, localisées du côté de la cathode. L'application à la cellule d'un champ magnétique pulsé pouvant atteindre 170 000 Oe ne produit aucun effet observable; on en conclut que les champs électriques locaux sont supérieurs à 190 000 V/cm.

Le rôle des phénomènes de surface (et d'interface) dans l'électroluminescence intrinsèque du ZnS (Cu) est maintenant reconnu par tous les auteurs [(1), (2), (3)]. Les observations au microscope [(2), (4)] ont montré l'existence de points lumineux très brillants en surface et à l'intérieur des grains.

Les expériences de Ince (5) ont montré que la valeur des champs électriques locaux est supérieure à la valeur moyenne du champ appliqué. Dans ses calculs il avait pris la masse effective $m^* = 1$ et montrait à partir de la formule

$$\varepsilon_{\max} = 2m^* \frac{E^2}{B^2}$$

($\varepsilon_{\max}$, énergie maximale des électrons de conductibilité, soit environ 3 eV; E, champ électrique moyen; B, induction magnétique à l'intérieur du ZnS (Cu), la perméabilité magnétique μ étant posée égale à 1) qu'un champ magnétique de 20 000 Oe aurait suffi pour éteindre la cellule excitée par un champ électrique de 10 000 V/cm.

Puisqu'un champ de 130 000 Oe ne produit aucun effet, Ince en déduisait que les champs électriques locaux devaient être au moins 6,5 fois plus intenses.

Nous nous sommes proposés de vérifier, en utilisant une cellule plus simple, les observations au microscope, et de pousser plus loin l'intensité des champ magnétiques appliqués.

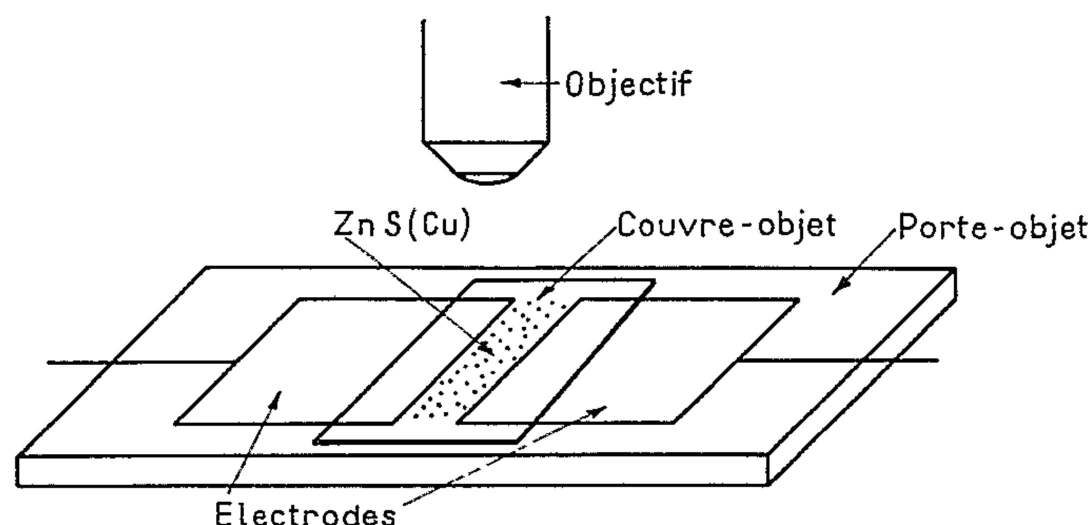


Fig. 1.

Observations au microscope. — Nous avons utilisé une cellule électroluminescente plane constituée par deux feuilles d'aluminium de 0,002 cm d'épaisseur collées sur un ruban de scotch fixé sur un porte-objet (*fig.* 1).

La distance entre électrodes était de 0,005 cm. Les grains, d'environ 5 μ de diamètre moyen, étaient simplement fixés au ruban collant, la plus grande partie de leur volume étant dans l'air.

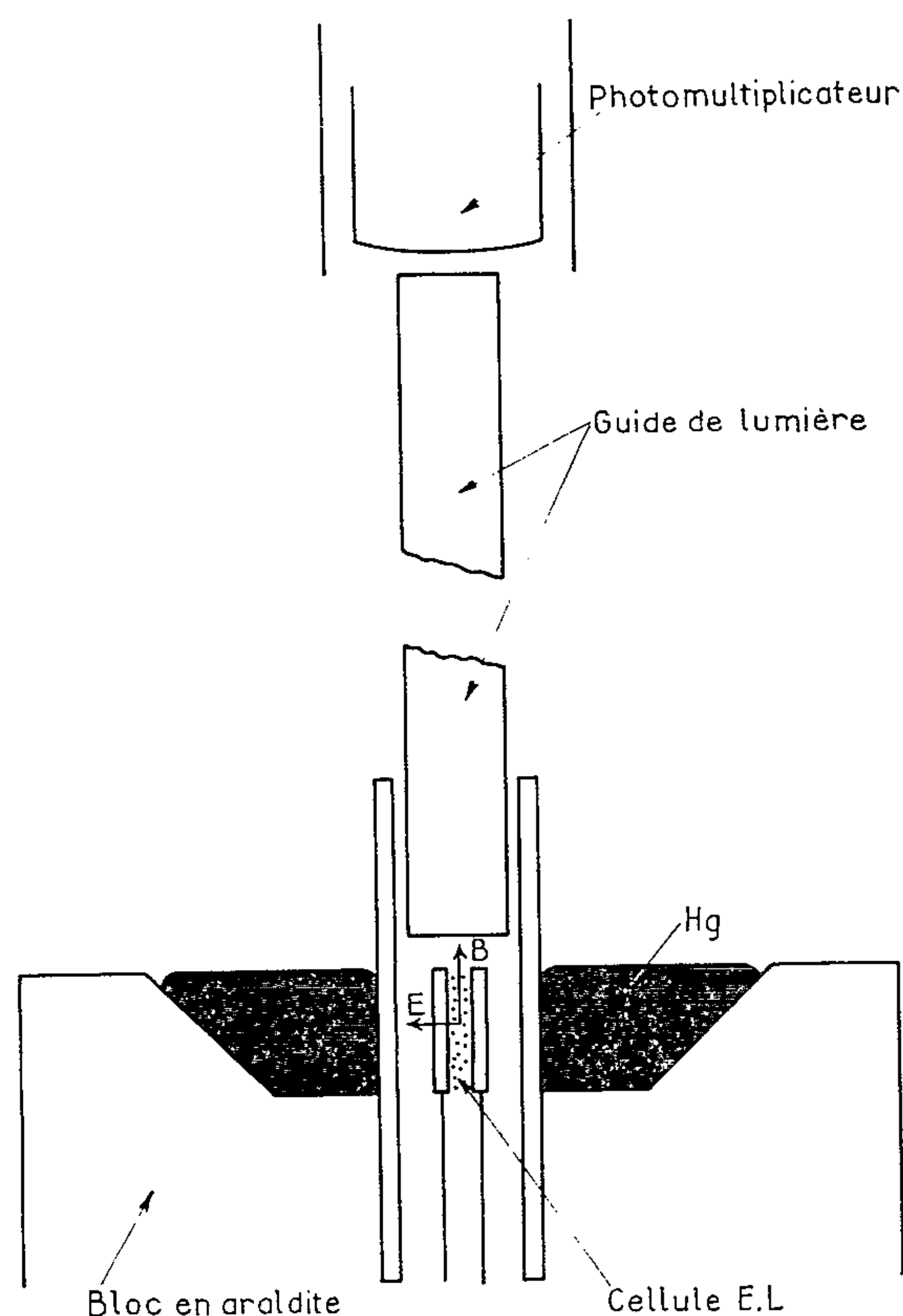


Fig. 2.

Les observations, effectuées avec un grossissement de 2 300, ont permis d'affirmer que (à l'échelle du pouvoir de résolution de notre microscope) chaque source lumineuse apparaît ponctuelle, c'est-à-dire d'un diamètre inférieur à 0,25 μ.

Les points émissifs se trouvent en surface des grains (parfois aux interfaces), du côté de l'électrode fonctionnant comme cathode à l'instant de l'observation. Si l'on insère dans le circuit un redresseur, soit dans un sens, soit dans le sens opposé, on voit disparaître la moitié, en moyenne, des sources d'émission.

Champs magnétiques pulsés. — Le dispositif que nous avons utilisé à été réalisé par l'un de nous ([6]). Le champ magnétique est obtenu par la décharge de 48 condensateurs en parallèle à travers une seule spire de mercure, qui est détruite aussitôt mais est facilement remplacée. Chaque

condensateur a une capacité de 100 μF et peut supporter une tension de 4 500 V au maximum. La spire a un diamètre de 16 mm; on peut obtenir 200 000 Oe, le temps nécessaire pour atteindre la valeur maximale du champ magnétique étant 25.10^{-6} s. La décharge doit être effectuée dans un vide de 1 mm de mercure pour éviter l'onde de choc qu'entraînerait la destruction de la spire. De plus, il faut éviter que la lumière émise par l'ionisation du mercure n'affecte le photomultiplicateur auquel on fait parvenir la lumière de la cellule E. L. Le champ magnétique est perpendiculaire au champ électrique (*fig.* 2).

Notre expérience est très semblable à celle de Ince (5).

Un champ magnétique insuffisant pour produire l'extinction totale doit produire une diminution de l'émission E. L. Il faut que la mesure de l'intensité lumineuse soit suffisamment précise. Tant que le champ magnétique ne dépasse pas 170 000 Oe, l'erreur sur ces mesures est inférieure à 3 %.

Si l'on identifie le champ local au champ moyen, lequel dans ces expériences était de l'ordre de 20 000 V/cm, on calcule qu'un champ magnétique de 20 000 Oe aurait dû suffire pour produire une extinction observable. L'absence d'extinction observée alors que B atteint 170 000 Oe montre que les champs électriques locaux, responsables de l'électroluminescence et bien plus élevés que le champ moyen, sont au moins égaux à 190 000 V/cm.

Nous sommes en train de mettre au point une nouvelle expérience pour des valeurs de B encore plus élevées, dans le but d'atteindre la valeur des champs électriques locaux, ou tout au moins de mieux en fixer la limite inférieure.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) D. CURIE, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 317.
(2) P. ZALM, *Philips Res. Rep.*, 11, 1956, p. 353.
(3) W. W. PIPER et F. E. WILLIAMS, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 151.
(4) J. WAYMOUTH et F. BITTER, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 941.
(5) A. N. INCE, *Proc. Phys. Soc.*, B 67, 1954, p. 870.
(6) E. GUERCIGH, *Obtainment of high magnetic fields by the use of an unconstrained mercury coil* (*International Conference on Instrumentation for High Energy Physics*, C. E. R. N., 1962).

(*Institut de Physique de l'Université de Milan,
Institut National de Physique nucléaire,
Section de Messine et Section de Milan.*)

RAYONS X. — *Mesure des coefficients d'absorption de l'argon et du néon pour des rayons X mous.* Note (*) de M. **François Wuilleumier**, présentée par M. Francis Perrin.

Les coefficients d'absorption du néon et de l'argon ont été déterminés entre 2 et 8 Å par enregistrement continu de leur spectre d'absorption. La force d'oscillateur du niveau K de l'argon a été calculée.

Dans le cadre d'un programme de recherches dirigé par M[lle] Cauchois et consacré à la détermination des coefficients d'affaiblissement de gaz dans le domaine des rayons X mous, des mesures ont été effectuées pour l'argon et le néon entre 2 et 8 Å. L'absorption pour toutes les longueurs d'onde de ce domaine a été enregistrée grâce à l'utilisation du rayonnement de freinage émis par une anticathode massive de tungstène ou de platine. Les mesures déjà réalisées dans cette région, que ce soit celles de Colwert (1), Spencer (2), Woernle (3) et Yu (4) rassemblées par Allen (5) ou les travaux plus récents de Bearden [(6), (7)], n'ont été faites que pour quelques raies caractéristiques. Aucune mesure continue n'avait encore été réalisée à notre connaissance. Pratiquement les pointés et les calculs ont été effectués dans ce travail toutes les 50 ux. L'intérêt de telles mesures est qu'elles permettent, grâce au grand nombre de points déterminés expérimentalement, de préciser la variation du coefficient d'absorption avec la longueur d'onde. La validité des théories quantiques peut alors être étudiée et les forces d'oscillateur des niveaux atomiques calculées.

L'appareillage utilisé dans ce travail a déjà été sommairement décrit (8) et il sera plus largement exposé dans une publication ultérieure (9). Nous rappellerons seulement que le gaz était introduit dans une cellule en laiton placée sur le trajet du rayonnement, entre le tube et le cristal courbé monochromateur d'un spectrographe à vide, et que le détecteur utilisé était un film photographique. Chaque domaine spectral enregistré recouvrait le précédent. Les longueurs d'onde ont été déterminées à 0,25 ux près, à l'aide de raies de référence, par la formule de Haglund (10). Les coefficients d'affaiblissement ont été calculés par la formule habituelle (8). Le degré de pureté de l'argon et du néon, d'après la Société « Air Liquide », est respectivement de 99,998 et 99,8 %. Les incertitudes sur les différentes mesures (pression du gaz, intensités incidente et transmise) introduisaient une erreur maximale d'environ 8 % sur une mesure isolée. Le grand nombre d'observations réalisées a permis d'obtenir une précision moyenne de 4 %. Dans cette région d'énergie la contribution des processus de diffusion (élastique et inélastique) à l'affaiblissement d'un faisceau de rayons X est très faible devant celle de l'absorption photoélectrique et, à la précision de ces mesures, on peut confondre coefficient d'affaiblissement et coefficient d'absorption.

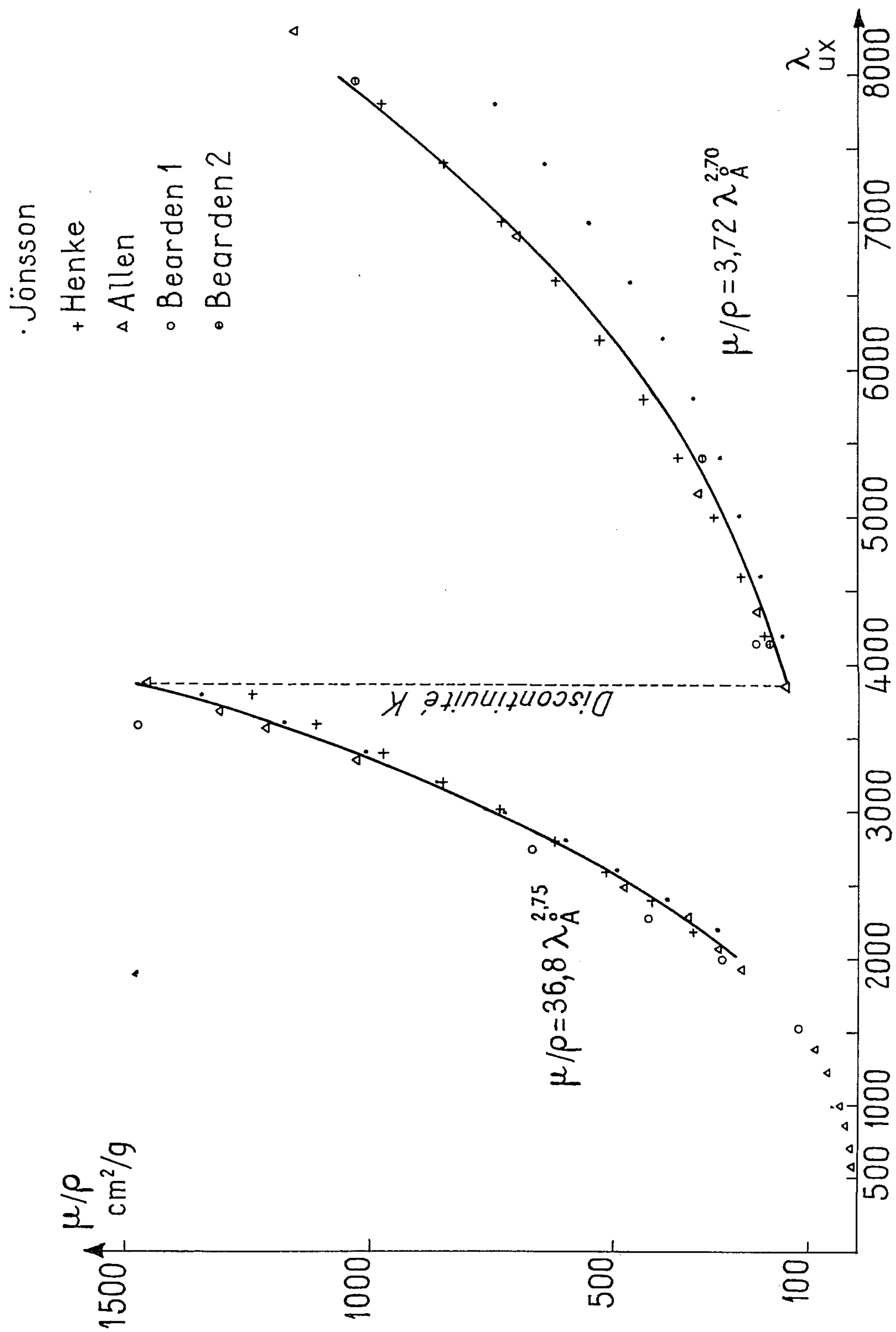


Fig. 1. — Courbe d'absorption de l'argon.

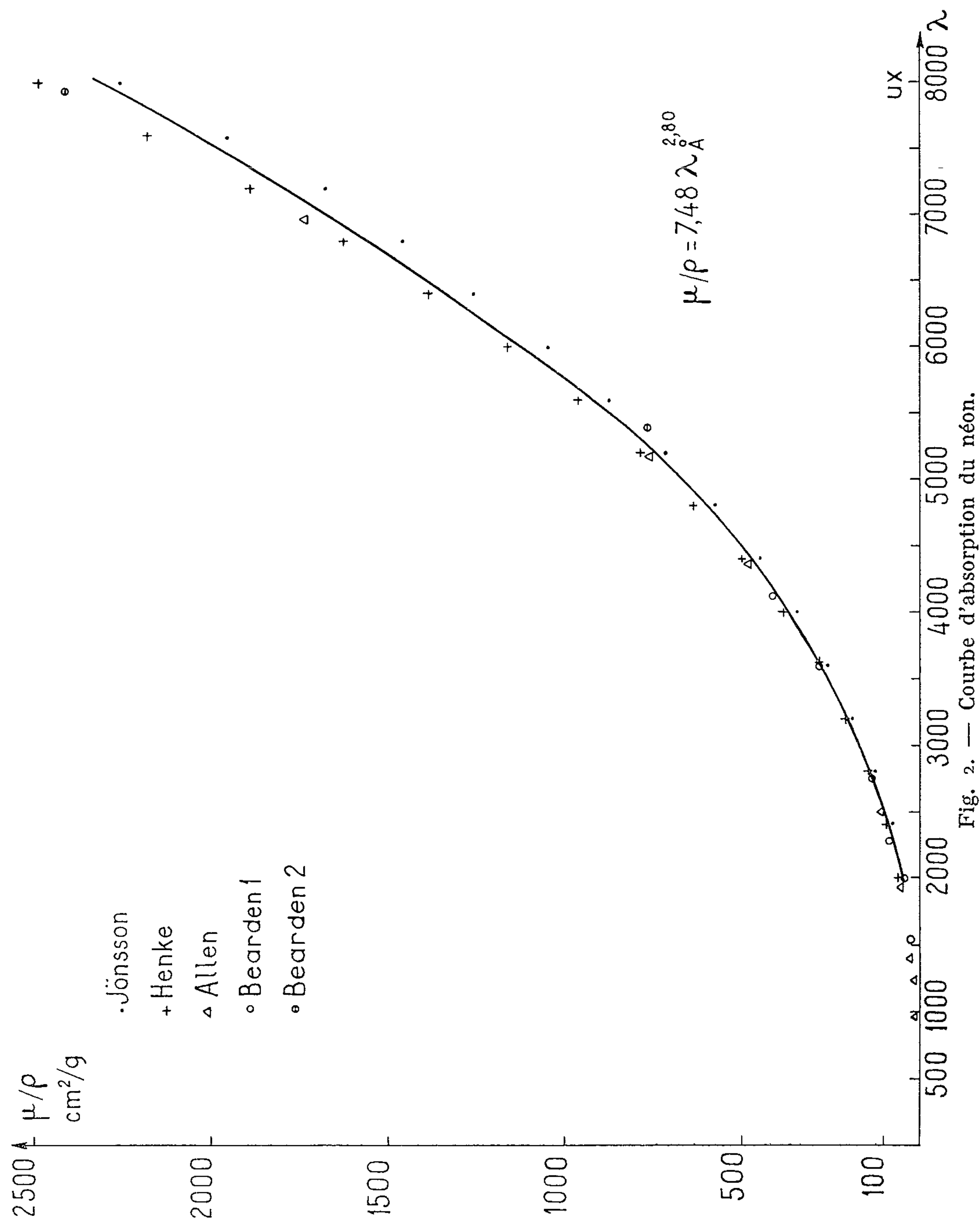


Fig. 2. — Courbe d'absorption du néon.

La figure 1 représente, pour l'argon, la courbe moyenne qu'on peut déduire de nos résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés. Les valeurs antérieures [5], les deux séries de mesures de Bearden [[6], [7]], et les évaluations semi-empiriques d'après Jönsson [11] et Henke [12] y sont indiquées. Les résultats obtenus pour le néon sont reportés sur la figure 2. Des relations empiriques, déduites de nos mesures et traduisant la variation du coefficient d'absorption massique avec la longueur d'onde, y sont aussi inscrites.

On remarque que les valeurs précédemment déterminées se placent convenablement par rapport à nos courbes, à l'exception de la première série de mesures de Bearden pour l'argon qui est d'ailleurs en désaccord avec sa deuxième série de valeurs (ses deux déterminations pour la raie L_{α_1} de l'argent, à 4145,6 ux, présentent entre elles un écart de 15 %). On voit de plus que les méthodes de Jönsson et de Henke permettent d'obtenir des ordres de grandeur satisfaisants.

Le calcul de la section efficace d'absorption atomique a été fait pour un point à l'aide de la formule de Stobbe [13] qui s'applique à ce domaine d'énergie. Il donne, pour une longueur d'onde de 3100 ux, $\sigma_K = 6{,}37.10^4$ barns/atome pour l'argon et $7{,}83.10^3$ barns/atome pour le néon. Les valeurs tirées de nos mesures sont respectivement $\sigma = 5{,}39.10^4$ et $6{,}23.10^3$ barns/atome. L'approximation représentée par cette formule n'est donc pas très satisfaisante, probablement à cause de la proximité des discontinuités d'absorption K.

L'évaluation graphique de l'aire sous-tendue par la branche K de l'argon, déduction faite de la contribution des autres électrons et compte tenu des mesures antérieures en dessous de 2 Å, permet de calculer la force d'oscillateur du niveau K de l'argon : $f_K = 1{,}46$. Le calcul théorique de cette valeur par les méthodes de Hönl [14] et de Wheeler et Bearden [15] fournit respectivement les valeurs 1,45 et 1,46.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) W. W. Colwert, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 1619.
(2) R. G. Spencer, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1932.
(3) B. Woernle, *Ann. Physik*, 5, 1930, p. 475.
(4) S. A. Yu, *Sc. Rep. Tsing Hua Univ.*, 1, 1932, p. 155.
(5) S. J. Allen, dans *X-Rays in theory and experiment* de A. H. Compton et S. K. Allison, Londres, 1935.
(6) A. J. Bearden, *Thèse*, Baltimore, 1958; *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 4, 1959, p. 66.
(7) A. J. Bearden et P. R. Wise, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 6, 1961, p. 32.
(8) C. Bonnelle et F. Wuilleumier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5106.
(9) F. Wuilleumier, *Thèse 3e cycle* (sous presse).
(10) P. Haglund, *Ark. Mat. Astr. Fys.*, 28 A, n° 8, 1941.
(11) E. Jönsson, *Thèse*, Uppsala, 1928.
(12) B. L. Henke, R. White et B. Lundberg, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 98.
(13) M. Stobbe, *Ann. Physik*, 7, 1930, p. 661.
(14) H. Hönl, *Z. Physik*, 84, 1933, p. 1.
(15) J. A. Wheeler et J. A. Bearden, *Phys. Rev.*, 46, 1934, p. 755.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Effet de l'irradiation aux neutrons rapides sur la conductibilité thermique du silicium entre* 80 *et* 300°K. Note (*) de MM. **Halim J. Albany** et **Michel Vandevyver**, présentée par M. Francis Perrin.

La forte diminution de la conductibilité thermique du silicium après irradiation neutronique ($1,2.10^{18}$ neutrons.cm^{-2}) est analysée d'après le modèle de Klemens. On trouve que la résistivité additionnelle ne peut s'expliquer par la seule augmentation de la diffusion en $\tau^{-1} = A\omega^4$. Il y a lieu de tenir compte d'une plus grande contribution de la diffusion en $\tau^{-1} = c/L$, la diminution de L étant attribuée à la formation d'amas de défauts.

L'action des particules lourdes de grande énergie, notamment des neutrons rapides, sur le réseau cristallin se traduit, ainsi que le suggèrent les mécanismes des déplacements atomiques [(1), (2)], par la formation le long du parcours de l'atome primaire percuté, d'une part de défauts ponctuels, et d'autre part de défauts constitués par l'association de plusieurs lacunes ou interstitiels produits par des atomes secondaires. En fin de trajet lorsque son libre parcours moyen devient de l'ordre de la distance interatomique, l'atome primaire donne lieu à un amas de défauts. Les effets des neutrons rapides sur les solides et, en particulier, sur le silicium (3) ne semblent pas pouvoir être interprétés sur la seule base du modèle simple de James et Lark-Horovitz.

Des mesures de conductibilité thermique ont été effectuées sur du silicium de type N et de résistivité 1 Ω.cm, avant et après irradiation de l'échantillon (de section 6 mm^2) par un flux intégré de $1,2.10^{18}$ neutrons rapides.cm^{-2}. L'irradiation, d'une durée de 15 jours, a été faite à 70°C environ. Le dispositif expérimental, où l'on opère sous un vide meilleur que 10^{-5} torr, permet la détermination de la conductibilité thermique $\varkappa$ entre 80 et 300°K. L'erreur expérimentale est estimée à $\pm 5\%$.

Les courbes (J) et (A) de la figure 1 représentent la variation de $\varkappa$ avec la température pour le silicium avant et après irradiation. Les courbes intermédiaires (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H) et (I) sont obtenues avec l'échantillon irradié après des recuits isochrones successifs, de 1 h chacun, aux températures respectives 133, 166, 200, 233, 266, 300, 333°C et 1 h à 366° + 1 h à 400°C. Le problème de guérison par recuit sera discuté ailleurs (4) à la lumière des résultats présentés ici.

La forte diminution de la conductibilité thermique est analysée en considérant la diffusion additionnelle des phonons par les défauts dûs à l'irradiation neutronique. La non-linéarité de $\varkappa$ aux basses températures pour le silicium irradié (*fig.* 1) ne semble pouvoir résulter du seul effet de défauts ponctuels ou petits en comparaison avec la longueur d'onde des phonons. Il semble en outre que le maximum de la conductibilité thermique du silicium irradié soit déplacé vers de plus hautes températures par rapport à celui du silicium non irradié (5). Il y a lieu d'établir une corrélation entre ces observations et la longueur caractéristique L de Casimir,

longueur généralement fixée par les dimensions de l'échantillon ou les joints de grain. Dans le cas présent, après bombardement, la contribution d'une diffusion des phonons de type Casimir ne peut, aux basses températures considérées, être négligée par rapport à la diffusion par des défauts ponctuels. La réduction envisagée de L est à rattacher à la formation après irradiation d'imperfections de grosses dimensions, diffusant les ondes de réseau indépendamment de la pulsation ω. La distance moyenne entre ces défauts correspond alors au libre parcours moyen des phonons, le temps de relaxation étant donné par la relation $\tau^{-1} = L/c$, où c est la

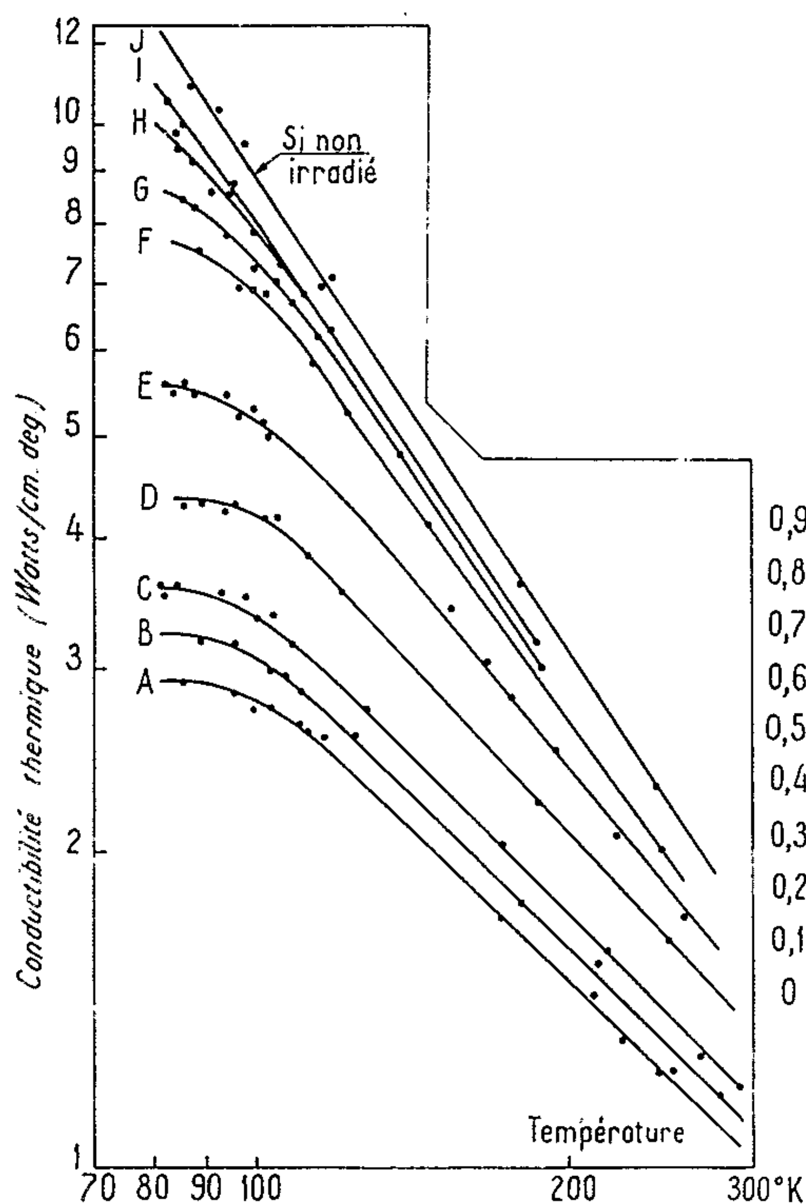


Fig. 1.

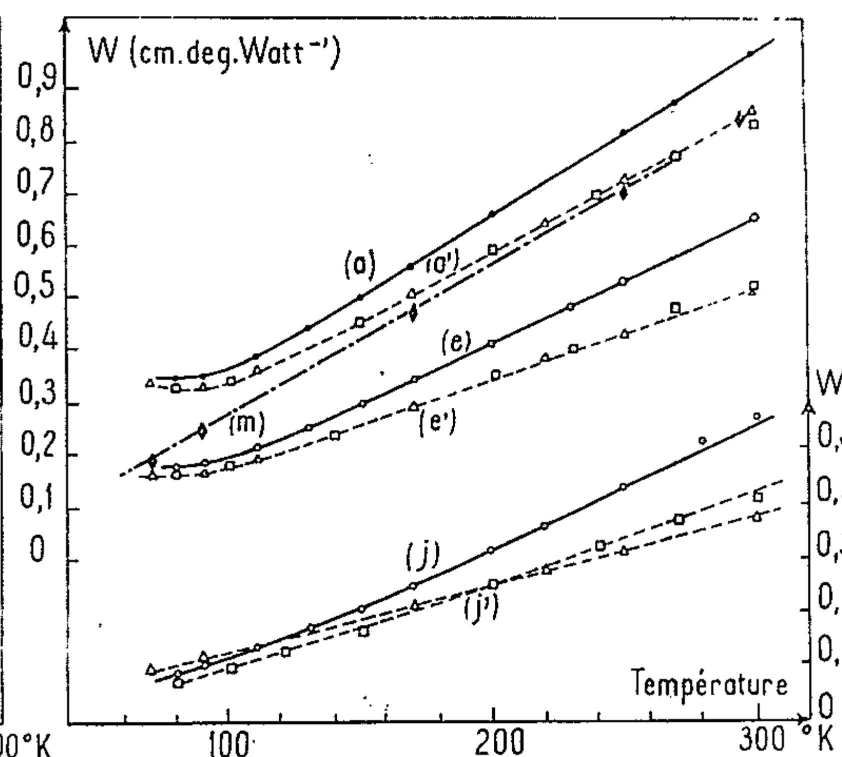


Fig. 2.

vitesse moyenne des phonons prise égale à 5.10^5 cm/s. D'autre part, on admet que les petits défauts donnent lieu, en première approximation, à une diffusion du type de Rayleigh où le temps de relaxation est fonction de la pulsation des phonons : $\tau^{-1} = A\,\omega^4$, la constante A caractérise le type et la concentration des petits défauts [(6), (7)].

En première analyse, et à partir des remarques précédentes, les résultats sont discutés sur la base du modèle de Klemens. La conductibilité thermique de réseau pour un temps de relaxation combiné, $\tau^{-1} = A\,\omega^4 + c/L$, est donnée par l'expression

$$\varkappa = \frac{\hbar}{2\pi^2 c A T}\left[\frac{1}{1+R}\int_0^1 \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}\,dx + \frac{1}{R}\int_1^\infty \frac{x^4}{1+\frac{x^4}{R}}\,\frac{e^x}{(e^x-1)^2}\,dx\right],$$

où

$$R = \frac{c}{LA}\left(\frac{\hbar}{kT}\right)^4,$$

$\hbar$, k et T ont leur signification habituelle, à savoir respectivement la constante de Planck divisée par 2π, la constante de Boltzmann et la température absolue. Les valeurs de la seconde intégrale en fonction de R sont celles de Slack [8].

Afin de tenir compte de la contribution des interactions phonon-phonon du type « umklapp », la conductibilité thermique limitée par un tel processus est calculée à partir de la relation

$$\varkappa_u = BT^3 e^{\frac{\theta_D}{aT}},$$

où les valeurs de B et a sont prises égales [9] respectivement à 8,25 W/cm.deg^4 et 1.

La résistance thermique due aux trois mécanismes de diffusion pris en considération est déterminée en admettant la loi approchée d'additivité des inverses de $\varkappa$

$$W = \varkappa^{-1} = \varkappa_c^{-1} + \varkappa_u^{-1} = W_c + W_u.$$

Nous avons recherché les valeurs de A et L qui donnent pour la résistance thermique le meilleur accord avec les résultats expérimentaux dans l'intervalle de température envisagé. Ce calcul est effectué pour trois états de l'échantillon : non irradié, irradié et après recuit à 233°C. Les courbes (j'), (s') et (e') de la figure 2, donnant $[W_c = W_{exp} - W_u]$ en fonction de la température (points carrés), sont obtenues à partir des courbes expérimentales respectives (j), (a) et (e) après déduction de la résistance « umklapp » W_u. Un bon accord a pu être obtenu entre W_c calculée (points triangles) et $W_{exp} - W_u$ (points carrés) pour le silicium irradié et après recuit à 233°C (courbes a' et e'). L'accord reste cependant moins satisfaisant dans le cas du silicium non irradié (courbe j : points triangles et points carrés). Les valeurs ainsi obtenues sont :

	A (10^{44} s^3).	L (10^3 cm).
Silicium irradié	2,7	1,5
» » et après recuit à 233°C	1,6	6
» non irradié	1,2	276

La valeur de L pour le silicium non irradié est calculée à partir de la relation $L = 2\pi^{-1/2} S^{1/2}$, S étant la section rectangulaire de l'échantillon. Enfin, dans le but de mieux souligner l'importance du facteur L aux basses températures, nous avons représenté les variations de W_c en adoptant pour A la même valeur que celle obtenue avec le silicium irradié, à savoir $2,7.10^{-44}$ s^3 et pour L la valeur $2,76.10^{-1}$ cm qui est celle de l'échantillon non irradié; la courbe (m) ainsi calculée est à comparer à la courbe (a') se rapportant au silicium irradié.

En ce qui concerne, par ailleurs, la grandeur relative des imperfections par rapport à la longueur d'onde des vibrations de réseau, il est à noter que, pour des températures suffisamment inférieures à θ_D, la longueur d'onde des phonons les plus nombreux dans une distribution de Debye est donnée par $\lambda = V_0^{1/3} (\theta_D/T)$, où V_0 est le volume atomique. Pour le silicium, λ passe d'environ 22 à 6 Å entre 80 et 300°K. Quant aux amas de défauts produits par les neutrons rapides, on estime que dans l'intervalle où s'échelonnent leurs dimensions, un nombre appréciable, seraient pour une forme supposée sphérique, d'un rayon de l'ordre de 100 à 200 Å (10); un rayon moyen d'environ 50 Å a été évalué dans le cas du germanium irradié aux neutrons rapides (11). Il est à penser toutefois que, par suite de l'existence probable de défauts de grandeurs comparables aux longueurs d'onde, la diffusion des phonons par les défauts ne saurait en toute rigueur être réduite aux deux seuls modes envisagés.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) J. A. BRINKMANN, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 961; *Amer. J. Phys.*, 14, 1956, p. 246.

(2) F. SEITZ et J. S. KOEHLER, *Solid State Physics*, II, Academic Press, New-York, 1956.

(3) E. SONDER, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1186.

(4) Sous presse.

(5) J. A. CARRUTHERS, T. H. GEBALLE, H. M. ROSENBERG et J. M. ZIMAN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 238, 1957, p. 502.

(6) P. CARRUTHERS, *Rev. Mod. Phys.*, 33, 1961, p. 92.

(7) P. G. KLEMENS, *Proc. Phys. Soc.*, A, 68, 1955, p. 1113.

(8) G. A. SLACK, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 832.

(9) B. K. AGRAWAL et G. S. VERMA, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 24.

(10) J. H. CRAWFORD, Jr et J. W. CLELAND, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1204.

(11) N'GUYEN VAN DONG, L. KOCH et N'GUYEN DINH TUONG, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 1968.

(Service d'Électronique physique,
Centre d'Études nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Effets photoélectriques et photomagnétoélectriques dans les structures à largeur de bande interdite variable.* Note (*) de MM. **Gérard Cohen-Solal, Francis Bailly, Christian Vérie** et **Yves Marfaing**, transmise par M. Jean Lecomte.

On a décrit récemment [1] une méthode de diffusion intercristalline entre HgTe et CdTe, conduisant à la formation de solutions solides de composition uniformément variable dans un même échantillon. Le contrôle de ces structures, effectué par une méthode optique, a permis de relier la composition à la largeur de la bande interdite ΔE, et de préciser la variation de cette grandeur le long des spécimens diffusés [2].

On peut prévoir, pour les structures à ΔE variable, des propriétés très particulières; nous présentons ici les premiers résultats obtenus au cours de l'étude des effets photoélectriques et photomagnétoélectriques.

Expression de l'effet photoconducteur. — La photoconductivité présente des particularités lorsque la résistance-série de l'élément est variable d'un point à un autre. C'est le cas où les contacts sont pris aux deux extrémités de la structure, dont la résistance totale est R_s. Le circuit de polarisation comprend, en outre, une batterie délivrant une tension E, et une résistance de charge R_a. Lorsque $R_a = R_s$, le signal, qui apparaît aux bornes de la charge, en réponse à la variation de résistance dR_s, a pour amplitude

$$dV = \frac{E\,dR_s}{4R_s}. \tag{1}$$

Considérons l'irradiation de la face CdTe par un flux de photons d'énergie u et de densité J. L'absorption intrinsèque de ce rayonnement commence à une abscisse x_0 telle que $\Delta E\,(x_0) = hc/\lambda$. La quasi-totalité du rayonnement est absorbée dans une tranche d'épaisseur t, égale à l'inverse du coefficient d'absorption K_i (compris entre 10^3 et $10^4\ \text{cm}^{-1}$). Nous admettons, en première approximation, que dR_s résulte uniquement de la variation de la densité des porteurs à l'intérieur de cette tranche, et que dans celle-ci les propriétés du semi-conducteur sont celles correspondant à $x = x_0$. Dans ces conditions,

$$dR_s = d(\rho)\,\frac{t}{A} = \rho^2\,d\sigma\,\frac{t}{A}, \tag{2}$$

$$dR_s = \frac{q(1-R)\,J\,\rho^2(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p)}{A}\,e^{-K_0 x_0}. \tag{3}$$

Le rendement quantique est pris égal à l'unité, A représente l'aire de l'échantillon. Les autres grandeurs apparaissent, soit fonction de la longueur d'onde λ (R, coefficient de réflexion), soit fonction de x [la résistivité du matériau $\rho\ (= 1/\sigma)$, les mobilités des électrons et des trous μ_n et μ_p; les durées de vie τ_n et τ_p de ces porteurs]. K_0 est le coefficient d'absorption

des régions comprises entre o et x_0 ; nous le supposons indépendant de x et de λ.

L'expression du signal devient

$$(4)\qquad dV = \frac{qE(1-R)\,J\rho^2(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p)}{4AR_s}\,e^{-K_0x_0}.$$

La réponse spectrale relative, pour une énergie incidente donnée, est proportionnelle à S

$$(5)\qquad S = \frac{qE(1-R)\,\rho^2(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p)\,\lambda}{4AR_s\,hc}\,e^{-K_0x_0}.$$

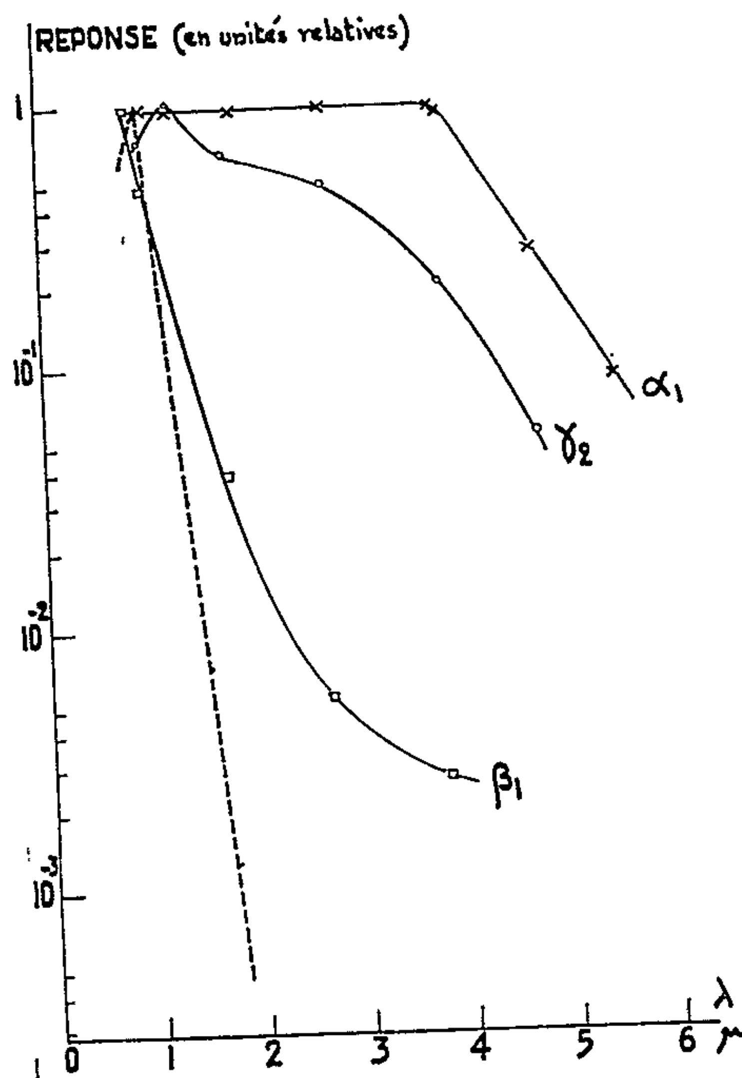


Fig. 1. — Effets photoconducteurs (en traits pleins) à 77°K. Effet photovoltaïque (en tirets) à température ambiante.

La fonction S dépend de nombreux paramètres. Les variations de la somme $(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p)$ sont, pour l'instant, imprévisibles. Le produit $\lambda\rho^2$ paraît être un paramètre important; comme λ et ρ varient en sens inverse, on peut prévoir qu'une réponse plate peut être obtenue dans certains cas.

Résultats expérimentaux. — Les courbes de réponse sont relevées au moyen d'un monochromateur Perkin-Elmer. On utilise une fréquence de modulation de 13 Hz et la chaîne d'amplification de l'instrument. On effectue une correction sur les signaux délivrés, afin de se ramener au cas d'un flux énergétique incident constant. La figure 1 représente *l'effet photoconducteur* mesuré à la température de l'azote liquide sur trois échantillons préparés dans des conditions différentes. (Les coordonnées maximales des courbes ont été amenées à coïncidence.)

L'allure générale de la réponse est celle d'une fonction décroissante de la longueur d'onde. Toutefois, l'échantillon α_1 présente, à 77°K, dans l'intervalle 1-4 μ, une sensibilité constante. Comme on l'a montré au paragraphe précédent, les variations de la réponse sont liées à celle de certains paramètres ρ, μ, τ; il faut donc supposer que ces derniers prennent des valeurs très différentes d'une structure à l'autre. L'échantillon β_1 a aussi été étudié à la température ambiante; sa courbe de réponse, de 1 à 4 μ, a présenté la même allure que celle relevée à 77°K.

A température ambiante, un *effet photovoltaïque* peut également se mettre en évidence sur différents échantillons (*fig.* 1). Cet effet s'ajoute ou se retranche à l'effet photoconducteur, suivant le sens de la polari-

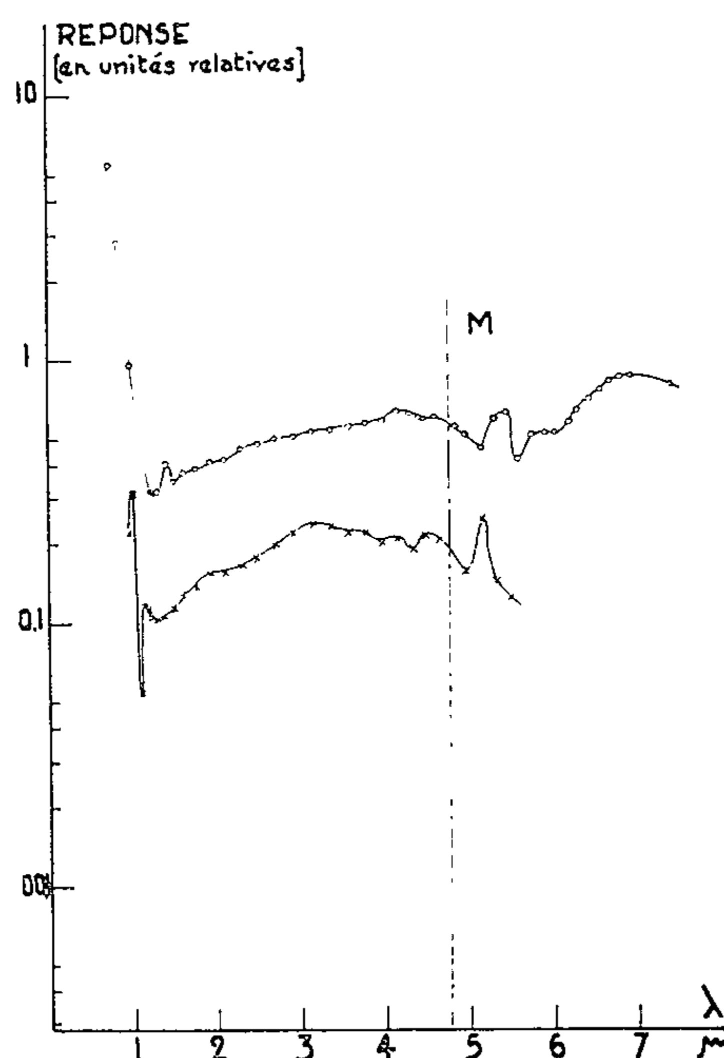


Fig. 2. — Effets photomagnétoélectriques à température ambiante.

sation appliquée à la structure. Il tend à polariser positivement l'extrémité CdTe, de plus grand ΔE, de l'échantillon.

Cet effet diminue, lorsque la température décroît, pour disparaître complètement à la température de l'azote liquide.

Des effets photomagnétoélectriques ont été mis en évidence à la température ambiante sur des échantillons placés dans un champ magnétique de 5 000 gauss. Le flux, perpendiculaire au champ magnétique, illumine la face CdTe. Les contacts sont posés suivant la troisième direction de l'échantillon.

Les courbes de réponse (*fig.* 2) montrent, à énergie incidente constante, un large plateau de sensibilité s'étendant de 1 à 5 μ. Vers 5 μ apparaît un creux de sensibilité, qu'on peut relier à la présence de l'interface de contact initial (2). La longueur d'onde, à laquelle correspond cette pertur-

bation, coïncide, en effet, avec celle associée à l'interface de Matano précédemment défini [2].

Des expériences de noircissement des échantillons, et de réponse en fonction de la fréquence montrent que les effets photoélectriques et photomagnétoélectriques obtenus ne sont pas d'origine thermique, mais photonique.

Conclusions. — Nous avons montré que les structures, à largeur de bande interdite variable, obtenues par interdiffusion de CdTe et HgTe, sont le siège d'effets photoélectriques et photomagnétoélectriques dans une large bande de longueur d'onde. Ces effets dépendent de la variation de nombreux paramètres, mais peuvent, dans certains cas, conduire à une sensibilité énergétique constante, quand la longueur d'onde varie.

Nous poursuivons ce travail sur le plan théorique et expérimental, afin de montrer l'intérêt de telles structures pour la réalisation de détecteurs d'infrarouge à large bande.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) H. Rodot et J. Henoc, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1954.

(2) F. Bailly, G. Cohen-Solal et Y. Marfaing, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 103.

(*Laboratoire de Magnétisme et Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Un nouveau type de structure hexagonale :* $AlTO_3$ (T = Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er). Note (*) de MM. **Félix Bertaut** et **Jean Mareschal**, transmise par M. Louis Néel.

Dans la phase hexagonale $AlTO_3$ stable jusqu'à 950°C environ ($a \sim 3,7$ Å; $c \sim 10,5$ Å; Z = 2; groupe P $6_3/mmc$; T = Y ou terre rare, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) Al a la coordination 5 comme Mn dans les manganites hexagonaux $MnTO_3$ (groupe P $6_3\,cm$) qui dérivent de $AlTO_3$ par une déformation.

On a récemment décrit [1] la structure de composés de formule $MnTO_3$ où T est Y, ou une terre rare de rayon inférieur à r (Y) (Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Ces composés dans lesquels Mn possède la coordinance 5, sont hexagonaux, appartiennent au groupe non centré P 6_3cm et sont doués d'intéressantes propriétés ferroélectriques [2].

Dans cette Note, nous décrivons des composés hexagonaux stables jusqu'à 950°C environ, de formule $AlTO_3$ (T = Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) appartenant à un nouveau type de structure dont les manganites de terres rares mentionnés forment une surstructure.

Les nouveaux composés $AlTO_3$ sont préparés à partir d'une solution d'alun d'ammonium et d'une solution nitrique de terres rares. On évapore à sec et l'on chauffe progressivement à 950°C.

Pour améliorer la cristallisation, on recuit pendant plusieurs jours à 900°C (dès qu'on dépasse 1000°C, de nouvelles raies, caractéristiques de la phase pérovskite déformée apparaissent sur les diagrammes Debye-Scherrer).

Les diagrammes des poudres $AlTO_3$ de la phase stable à basse température s'indexent dans une maille hexagonale où c est voisin de 10,5 Å et a de l'ordre de 3,7 Å. Un exemple d'indexation est donné dans le tableau I. Le tableau II compare les mailles des produits. Des encombrements connus de Al_2O_3 et de Y_2O_3, on déduit que la maille contient Z = 2 unités de formule $AlTO_3$. La comparaison avec la maille hexagonale de $MnTO_3$ (où $a \sim 6$ Å; $c \sim 11,4$ Å; Z = 6) montre que $a\,(MnTO_3) \sim a\sqrt{3}\,(AlTO_3)$ tandis que les valeurs comparables de c indiquent que le même empilement en couches est conservé. L'analogie des clichés de Debye-Scherrer confirme ce point de vue à ceci près que les diagrammes des aluminates sont moins riches en raies.

Les nouveaux composés $AlTO_3$ cristallisent donc dans un système plus symétrique que les manganites.

Les règles d'extinction observées sont :

$h\,h\,l$ n'existe qu'avec $l = 2n$;

et $h\,k\,l$ n'existe qu'avec $l = 2n$ lorsque $h - k = 3n$.

TABLEAU I.

Indices hexagonaux de l'oxyde double yttrium-aluminium.

λ Cr $K_\alpha = 2,2909$ Å $\begin{cases} a_0 = 3,678 \text{ Å}, \\ c_0 = 10,52 \text{ Å}. \end{cases}$

h k l.	$\sin^2\theta_{obs}$.	$\sin^2\theta_{cal}$.	I_{obs} (*).
002	0,0477	0,0474	F
100	0,1304	0,1293	F
101	0,1418	0,1410	f
102	0,1779	0,1766	F
004	0,1911	0,1898	f
104	0,3204	0,3190	m
110	0,3883	0,3876	m
112	0,4364	0,4351	f
200	0,5187	0,5170	ff
106	0,5587	0,5560	f
202	0,5665	0,5644	f
114	0,5799	0,5775	f
204	0,7089	0,7068	f
210	0,9049	0,9046	m
212	0,9523	0,9520	F

(*) F, forte; m, moyenne; f, faible; ff, très faible.

TABLEAU II.

Paramètres cristallins des oxydes doubles hexagonaux terre rare-aluminium du type $YAlO_3$.

Composés.	a_0 (Å) (*).	c_0 (Å) (*).	$\frac{c}{a}$.
$EuAlO_3$	3,760	10,52	2,798
$GdAlO_3$	3,730	10,51	2,817
$TbAlO_3$	3,710	10,51	2,833
$DyAlO_3$	3,700	10,50	2,837
$HoAlO_3$	3,670	10,51	2,864
$ErAlO_3$	3,660	10,50	2,869
$YAlO_3$	3,680	10,52	2,858

(*) Les valeurs données sont $\pm$ 0,005 Å pour a_0 et $\pm$ 0,01 Å pour c.

Le tableau III décrit les positions atomiques de $AlYO_3$ dans le groupe le plus symétrique [3] $P\,6_3/mmc$-(D_{6h}^4), centrosymétrique ainsi que la filiation avec $MnYO_3$, cristallisant dans le groupe $P\,6_3cm$. Le choix d'un groupe centrosymétrique est indiqué par l'absence de tout effet ferroélectrique d'une pastille comprimée de $AlYO_3$ dans un champ de 50 000 V/cm [4]. La structure de $AlYO_3$ ne dépend que d'un paramètre tandis que celle de $MnYO_3$ hexagonal dépend de neuf paramètres de position. L'accord des intensités calculées et observées est satisfaisant (*cf.* tableau IV).

Al a un voisinage de 5 atomes d'oxygène, formé par une bipyramide triangulaire (Al — 3O = 2,12 Å dans le plan; Al — 2O = 1,82 Å entre les sommets). Y ou la terre rare possède un polyèdre de coordination

de 8 atomes d'oxygène, formé d'un octaèdre (Y — 6O = 2,274 Å) et de deux atomes O sur le même axe ternaire (Y — 2O = 2,63 Å), assez semblable au polyèdre d'oxygène dans La_2O_3 (formé d'un octaèdre et d'un atome O isolé) (*fig.*).

Remarquons que ce n'est pas la première fois qu'une coordination d'ordre 5 est signalée pour Al^{3+}. Celle-ci existe en effet pour Al^{3+} dans les positions 2*b* de $CaO.6Al_2O_3$, isomorphe de l'hexaferrite $BaO.6Fe_2O_3$ (groupe D^4_{6h}) ([5]).

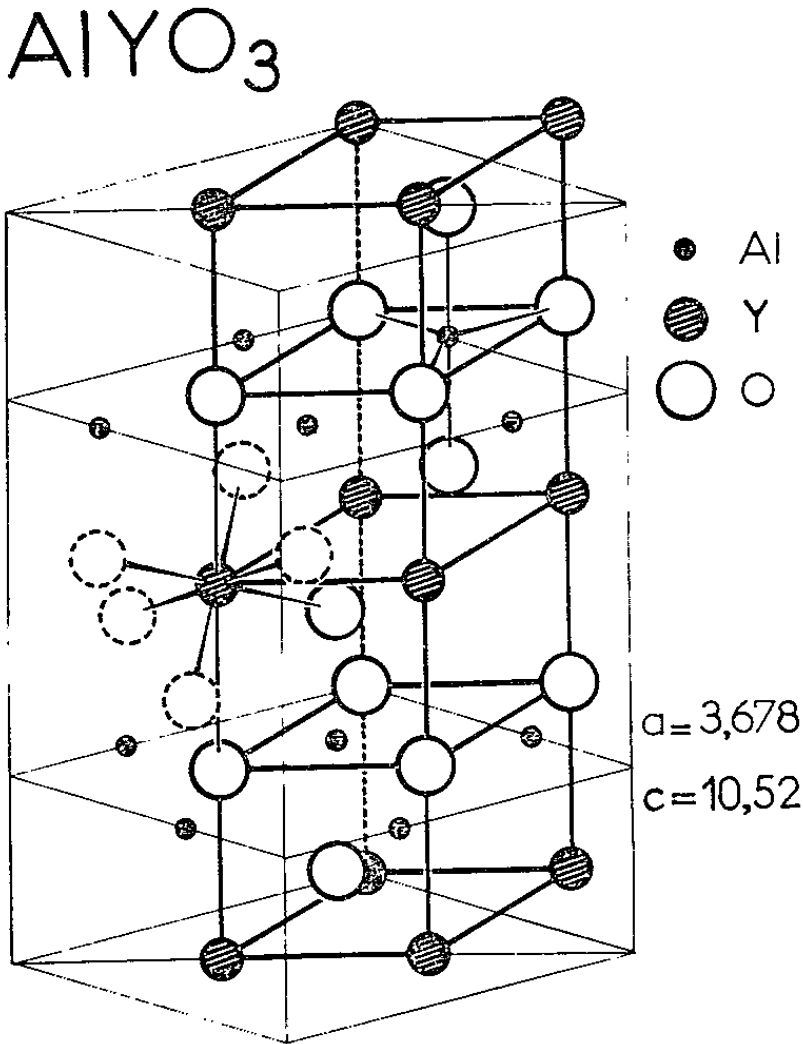


Fig. 1.

TABLEAU III.

Comparaison des structures de $AlYO_3$ *et de* $MnYO_3$.

Composés		$AlYO_3$.		$MnYO_3$.
Groupe		P $6_3/mmc$.		P $6_3\,cm$.
Paramètres (Å) :				
a		3,678		6,125
c		10,52		11,41
Positions atomiques.				
Y	(2*a*)	0 0 0 ; 0 0 $\frac{1}{2}$	Y_I (2*a*)	$z = 0{,}5205$
			Y_{II} (4*b*)	$z = 0{,}4766$
Al	(2*c*)	$\pm(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4})$	Mn (6*c*)	$x = 0{,}3212$; $z^* = 0{,}250$
O_I	(2*b*)	$\pm(0\,0\,\frac{1}{4})$	O_{III} (2*a*)	$z = 0{,}2336$
			O_{IV} (4*b*)	$z = 0{,}2689$
O_{II}	(4*f*)	$\pm(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,z ; \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}+z)$	O_I (6*c*)	$x = 0{,}3071$; $z = 0{,}4199$
			O_{II} (6*c*)	$x = 0{,}3672$; $z = 0{,}0897$

(*) Un paramètre est arbitraire dans P $6_3\,cm$. Pour faciliter la comparaison, on a choisi $z(Mn) = 0{,}250$ [dans les références ([1]), ([2]), $z(Mn) = 0$].

TABLEAU IV.

Intensités observées et calculées de l'oxyde hexagonal $YAlO_3$.

(λ Cu $K_\alpha = 1,5418$ Å pour les premières raies.

$h\,k\,l.$	θ_{obs}.	$\left(\frac{I_{obs}}{pL}\right)\exp\left(-B\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)$ (*).	$F^2_{cal}(z=0,077\,c)$.
002	8° 28′	2522	2705
100	14 03	3156	3123
101	14 40	685	680
102	16 28	...	...
004	17 06	7119	6988
104	22 23	3644	3790
110	24 48	9516	9358

$$R = \frac{\Sigma |F^2_{o\text{-}s} - F^2_{ca}|}{\Sigma F^2_{o\text{-}s}} = 0,024.$$

(*) I_{obs}, intensité observée; p, multiplicité; L, facteur de Lorentz et de polarisation.

Enfin, on peut prévoir qu'à haute température la phase ferroélectrique $MnYO_3$ se transforme en phase paraélectrique, isotype de $AlYO_3$ hexagonal. Des expériences sont en cours pour vérifier ce point.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) H. L. YAKEL, W. C. KOEHLER, E. F. BERTAUT et F. FORRAT, *Acta Cryst.*, 1963 (sous presse).

(2) F. BERTAUT, F. FORRAT et P. FANG, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1958.

(3) La description est également possible et avec les mêmes notations du tableau III dans les groupes $P\bar{6}2c$-(D^4_{3h}); $P6_322$-(D^6_6) et en interchangeant a et b dans les groupes $P\bar{3}1c$-(D^2_{3d}) et $P6_3/m$-(C^2_{6h}), tous centrosymétriques.

En cas d'absence de centre de symétrie, $P6_3mc$, sous-groupe de $P6_3/mmc$, est un groupe possible avec les positions Y en $2a$ ($z = 0$) Al en $2b$ ($z \sim 1/4$); $2\,O_1$ en $2a$ ($z \sim 1/4$); $2\,O_2$ en $2b$ ($z \sim 1/12$); $2\,O_3$ en $2b$ ($z \sim 5/12$).

(4) La mesure a été effectuée par M. J. C. Peuzin du C. E. N. G.

(5) V. ADELSKOLD, *Ark. för Kemi. Min.*, 124, n° 29, 1938.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Méthode permettant de déterminer la structure de molécules ayant une configuration géométrique connue.* Note (*) de Mlle **Danita Kupfer**, MM. **Georges Tsoucaris** et **Charles Zelwer**, présentée par M. Jean Wyart.

Principe. — Le but de la présente Note est de décrire une méthode d'essai et erreur qui permette d'utiliser dans la détermination des structures cristallines, des renseignements d'ordre stéréochimique connus *a priori*. En effet, il est fréquent que des motifs atomiques de solides cristallisés, soient constitués partiellement ou complètement par des groupes d'atomes de configuration géométrique fixe et connue *a priori*. C'est le cas de nombreuses molécules organiques rigides telles que le benzène et ses dérivés, ou de groupements minéraux tels que SO_4^{2-}, SiO_4^{4-}. Il est alors avantageux de considérer la molécule ou le groupement, comme un solide dont la position et l'orientation sont complètement déterminés par trois paramètres de translation et trois paramètres de rotation.

Les paramètres de translation u, v, w sont les coordonnées d'un point fixe du groupement suivant les trois axes principaux; les paramètres d'orientation φ, ψ, θ sont les trois angles d'Euler couramment utilisées en mécanique.

Le critère adopté pour la détermination de ces paramètres est la minimisation de la fonction

$$R = \frac{\sum ||F_c| - F_0|}{\sum F_0}.$$

Cette fonction qui dépend alors de six paramètres, est calculée dans un domaine de variations déterminé par des considérations d'encombrement stérique ou d'exigences stéréochimiques.

Nous indiquerons maintenant comment on obtient les coordonnées atomiques par rapport aux axes cristallographiques, à partir de ces six paramètres :

Nous supposons connues les coordonnées atomiques relatives à un système d'axes orthonormé $(\vec{l}.\vec{m}.\vec{n})$ solidaire de la molécule; on calculera, à partir de celles-ci, les coordonnées relatives à un système d'axes orthonormé et fixe $(\vec{i}.\vec{j}.\vec{k})$ Nous choisissons conventionnellement le vecteur $\vec{i}$ colinéaire au paramètre $\vec{a}$ de la maille et le plan $(\vec{i}, \vec{j})$ confondu avec le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ de la maille cristalline (*fig.* 1 *a*).

L'orientation du système $(\vec{l}.\vec{m}.\vec{n})$ par rapport au système fixe $(\vec{i}.\vec{j}.\vec{k})$ est déterminée par la valeur des trois angles d'Euler (*fig.* 1 *b*). Les formules

de changement d'axes permettent alors de repérer les atomes par rapport aux axes cristallographiques.

Programmation des calculs. — Étant donné le volume des calculs, ceux-ci ne peuvent être effectués qu'à l'aide d'une calculatrice électronique.

Le schéma de ces calculs est le suivant :

(1) On calcule les coordonnées cristallographiques des atomes, pour des angles φ, ψ, θ, donnés, les valeurs des variables de translation étant nulles.

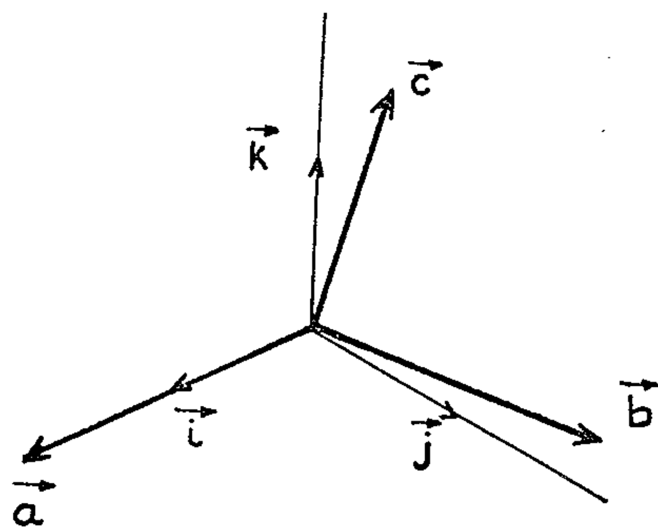


Fig. 1 *a*. — Position relative des systèmes d'axes $(\vec{i}.\vec{j}.\vec{k})$ et $(\vec{a}.\vec{b}.\vec{c})$.

(2) On calcule les facteurs de structure et le facteur R relatifs à la première translation.

(3) On ajoute aux vecteurs translation $\overrightarrow{ua}$, $\overrightarrow{vb}$, $\overrightarrow{wc}$, des vecteurs constants fixés à l'avance $\vec{a}\,\Delta u$, $\vec{b}\,\Delta v$, $\vec{c}\,\Delta w$ et l'on recommence le calcul au (2).

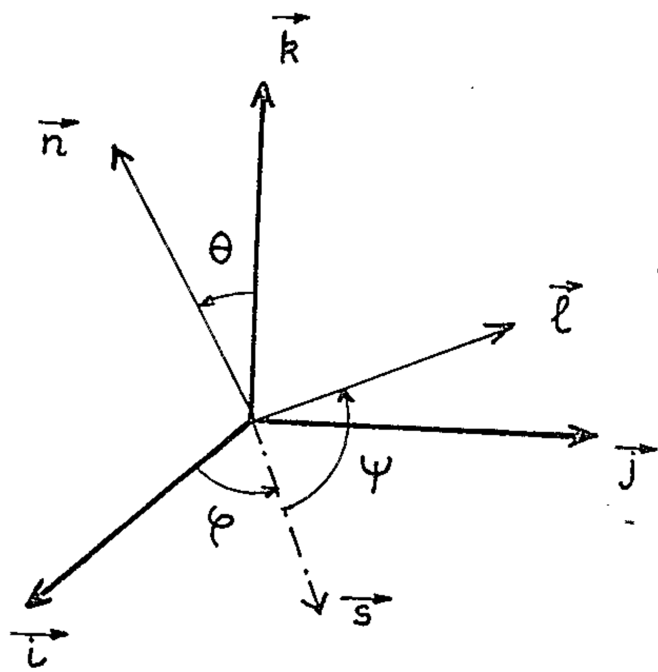


Fig. 1 *b*. — Définition des angles d'Euler.
Le vecteur $\vec{s}$ est défini par $\vec{s} = \vec{k} \wedge \vec{n}$.

(4) Lorsque toutes les translations désirées sont effectuées on ajoute aux angles φ, ψ, θ des valeurs $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$, $\Delta\theta$ constantes fixées à l'avance et l'on recommence le cycle des calculs au (1).

Les résultats sont imprimés sous forme de tableau rectangulaire où l'on peut lire directement les valeurs de R en fonction des diverses translations effectuées.

Nous avons programmé les calculs relatifs au groupe $P\bar{1}$ pour la calculatrice C. A. B. 500; le temps de calcul étant élevé — 19 s par détermination de R pour un nombre d'atomes égal à 10 et un nombre de plans égal à 50 — nous avons l'intention de faire exécuter les calculs par un ordinateur I. B. M. 704 qui est environ 100 fois plus rapide.

Par contre, la calculatrice C. A. B. 500 peut être utilisée dans des temps acceptables, lorsque le programme est appliqué à des cas particuliers pour lesquels certains paramètres sont connus *a priori*.

1° Si l'examen des réflexions très intenses permet d'affirmer qu'une molécule plane se trouve dans un plan réticulaire donné, les angles φ et θ sont alors fixés. Le nombre de paramètres inconnus est alors ramené à 4.

2° Lorsque les éléments de symétrie d'une molécule se confondent avec des éléments de symétrie de la maille cristalline, le nombre de paramètres à déterminer est réduit :

a. si l'élément de symétrie commun est un plan, les angles φ et θ ainsi qu'un paramètre de translation sont déterminés *a priori*;

b. si l'élément de symétrie commun est un axe, les angles φ et θ ainsi que deux paramètres de translation sont fixés *a priori*;

c. enfin, si la molécule et la maille possèdent un centre de symétrie commun, ce sont les trois paramètres de translation qui sont alors déterminés.

La méthode a été appliquée à la structure du ronicol.

Le ronicol (chlorhydrate de β-pyridinecarbinol) a une molécule approximativement plane; la réflexion (111) étant particulièrement intense, nous avons supposé que cette molécule est située dans le plan (111); les angles φ et θ relatifs à la molécule ainsi localisée, seront respectivement égaux à 40° et — 30° environ.

Les calculs relatifs à 50 réflexions $hk0$ ont clairement montré l'existence d'un minimum unique; les coordonnées relatives à ce minimum sont en bon accord avec celles qui ont été déterminées par les méthodes classiques [1].

(*) Séance du 17 juillet 1963.

[1] D. KUPFER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4014.

(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Susceptibilité magnétique et conductibilité électrique de la gersdorffite* NiAsS *et de l'ullmannite* NiSbS. Note (*) de MM. **Albert Miédan-Gros**, **Yves Allain** et Mme **Micheline Wintenberger**, présentée par M. Jean Wyart.

NiAsS artificiel et NiSbS naturel ont un paramagnétisme faible et peu variable avec la température, et l'on peut considérer que le nickel n'a pas d'électron non apparié. En accord avec ces résultats, la conductibilité de l'ullmannite semble être de type métallique.

Comme suite à un travail [1] sur quelques composés du type pyrite, nous avons étudié les propriétés de NiAsS et NiSbS. Ces deux corps ont, comme la cobaltite CoAsS, des structures dérivées de celle de la pyrite FeS_2. La pyrite et la cobaltite ont, dans leurs couches électroniques extérieures, le même nombre total d'électrons, juste suffisant pour assurer les liaisons octaédriques autour du métal et compléter ses niveaux 3 $d\varepsilon$. Dans NiAsS et NiSbS il y a un électron supplémentaire, dont les mesures de susceptibilité magnétique peuvent indiquer le comportement.

Nous avons préparé le composé NiAsS par synthèse en chauffant le mélange des éléments pendant 24 h à 700°C en tube scellé. Le diagramme de Debye-Scherrer du produit obtenu est conforme à celui de la gersdorffite naturelle, mais on y note la présence de la raie 110, qui n'apparaît pas toujours sur les diagrammes du minéral. Le groupe de symétrie n'est donc pas Pa 3 comme pour la pyrite, mais $P\,2_1\,3$ comme pour l'ullmannite, avec une répartition ordonnée de S et As.

Pour l'ullmannite nous avons utilisé un échantillon naturel provenant de la mine d'Anglar (Basses-Pyrénées).

Les mesures de susceptibilité ont été faites avec une balance de translation [2].

Dans les tableaux suivants nous donnons les susceptibilités magnétiques mesurées à diverses températures, et la susceptibilité atomique du nickel qu'on en déduit après correction du diamagnétisme en prenant :

$$\chi_{\text{dia Ni}} = -\ 20.10^{-6},$$
$$\chi_{S} = -\ 15.10^{-6},$$
$$\chi_{As} = -\ 25.10^{-6},$$
$$\chi_{Sb} = -\ 100.10^{-6}.$$

NiAsS *de synthèse.*

t(°C).	$\chi_{\text{spéc}}.10^6$.	$\chi_{Ni}.10^6$.
13	1,037	232
— 40	1,06	235,5
—122	1,11	244
—193	1,225	263

Ullmannite naturelle.

t(°C).	$\chi_{\text{spéc}}.10^6$.	$\chi_{Ni}.10^6$.
15	0,328	205
— 48	0,358	211
— 77	0,396	219
—105	0,435	223
—159	0,477	236
—193	0,522	246

On voit que les valeurs trouvées pour χ_{Ni} sont faibles et varient très peu avec la température; le nickel peut être considéré comme n'ayant pas de moment magnétique.

Il est probable que l'électron excédentaire appartient à une bande de conductibilité et que les deux composés ont un caractère métallique.

Pour vérifier nous avons étudié la résistivité électrique d'un cristal d'ullmannite entre — 195 et 20°C à l'aide d'une sonde à quatre pointes. Cette résistivité diminue régulièrement lorsqu'on refroidit, passant de $4.10^{-4}\ \Omega.cm$ à température ambiante à $2.10^{-4}\ \Omega.cm$ environ à celle de l'azote liquide. Ces résultats sont bien compatibles avec une conductibilité métallique.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) M. WINTENBERGER, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 85, 1962, p. 107.

(2) Y. ALLAIN, A. MIÉDAN-GROS et B. VIVET, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 60 A.

(*C. E. N., Saclay* et *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Sorbonne.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Niveaux quasi hydrogénoïdes dans le spectre d'absorption du benzène cristallisé pur à 4°K.* Note (*) de M. **Marcel Benarroche**, transmise par M. Auguste Rousset.

La première bande vers le visible du spectre d'absorption ultraviolette, du benzène cristallisé à basse température comprend dix raies qui s'expliquent par une formule quasi hydrogénoïde. Ces raies servent d'origines à la structure vibrationnelle.

La molécule de benzène peut être considérée comme le motif de base servant à la « construction » de tous les corps aromatiques. Depuis la publication de Kronenberger ([1]), l'étude du cristal de benzène a été reprise de très nombreuses fois, tant en absorption, qu'en fluorescence [([2]) à ([5])]. Cependant, les résultats obtenus n'ont jamais été parfaitement convaincants et il est toujours resté dans les spectres des raies inexpliquées. Dernièrement, reprenant l'étude de diverses substances aromatiques, P. Pesteil ([6]) indiquait lui-même que les résultats relatifs au benzène ne le satisfaisaient qu'à demi.

Il faut tout d'abord signaler que le benzène contient très fréquemment des impuretés qui sont souvent responsables de raies supplémentaires. D'autre part, même très pur, le benzène s'altère, à la longue, à l'air; on doit donc le conserver avec beaucoup de soin. Le benzène préparé par décarboxylation de l'acide benzoïque semble être optiquement pur.

D'autre part, j'ai manipulé dans l'hélium liquide, ce qui est à ma connaissance une nouveauté dans le cas du benzène et m'a permis de résoudre aisément certaines bandes qui avaient toujours, jusqu'à présent, gêné les différents auteurs.

Enfin il m'a semblé particulièrement important dans ce cas de voir si la transition O-O obéit à la théorie de Davydov ou bien si elle se présente une fois de plus sous la forme d'une série quasi hydrogénoïde [([6]) à ([9])].

La première bande d'absorption forte (*voir* microphotogramme ci-contre) a déjà été étudiée assez complètement par Zmerli ([4]).

J'ai retrouvé presque tous ses résultats mais, opérant à 4°K au lieu de 20°K, j'ai pu y discerner neuf raies au lieu de sept.

A cette série de neuf raies il faut ajouter une raie très faible que j'ai pu pointer au comparateur ($\nu' = 37\,762\ \text{cm}^{-1}$).

Neuf de ces dernières raies s'expliquent par une formule quasi hydrogénoïde

$$\nu'_{1\,m-1} = 38\,002 - 3\,222/n^2.$$

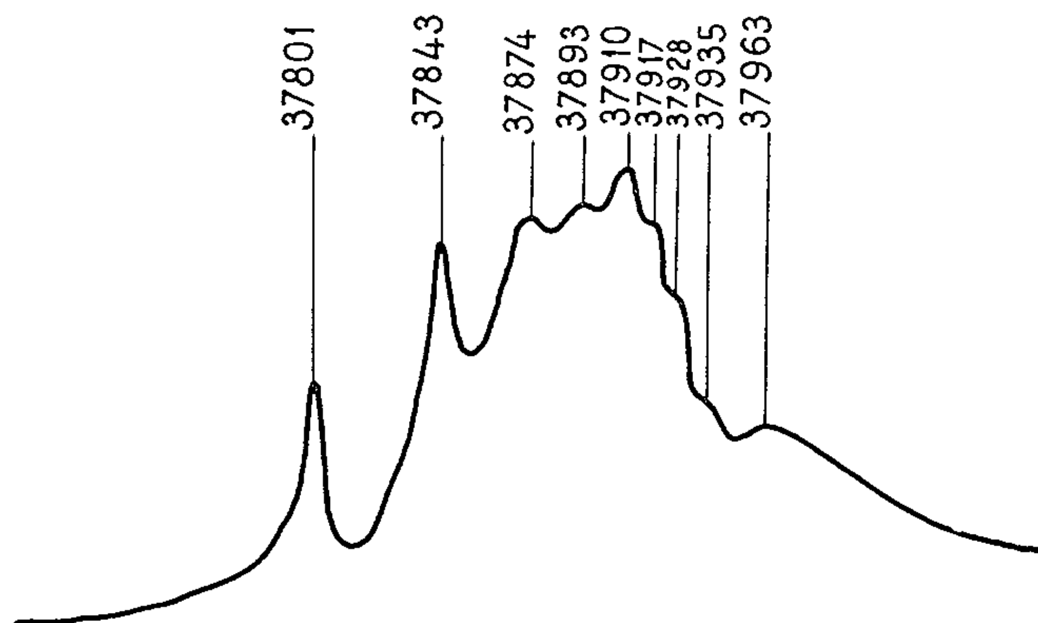
La série commence, comme pour l'hexaméthylbenzène ([9]), par la raie correspondant au niveau $n = 4$ ($37\,801\ \text{cm}^{-1}$). De plus, comme précédemment [([7]), ([8]), ([9])] on observe des couples de raies symétriques par rapport à certains niveaux ($n = 4$ et $n = 6$).

Le tableau ci-dessous résume les résultats trouvés pour la première bande d'absorption forte vers le visible, et leur interprétation.

ν' observé.	Interprétation.	ν' calculé.	νΔ'.
37 762	$(n=4)-41$	37 760	−2
37 801	$n=4$	37 801	0
37 843	$(n=4)+41$	37 842	−1
37 874	$n=5$	37 873	−1
37 893	$(n=6)-17$	37 895	+2
37 910	$n=6$	37 912	+2
37 917	? (*)	-	-
37 928	$(n=6)+17$	37 929	+1
37 935	$n=7$	37 936	+1
37 963	$n=9$	37 962	−1

(*) La raie 37 917, non expliquée, est peut-être un niveau vibroélectronique dont l'origine n'a pu être vue.

La raie correspondant au niveau $n=\infty$ n'est pas observée, ce qui s'explique fort bien, la transition électronique pure étant, comme on sait, interdite.



Microphotogramme du début du spectre d'absorption du benzène à 4°K.

Structure vibrationnelle. — Ayant eu des difficultés à préparer des lames très minces de benzène cristallisé je n'ai pu étudier la structure vibrationnelle au-delà de 40 000 cm^{-1} vers l'ultraviolet. Néanmoins j'ai pu pointer avec assez de précision une cinquantaine de bandes qui s'expliquent presque toutes, à l'aide des deux seules fréquences vibrationnelles bien connues : 521 et 923 cm^{-1}.

Tous les termes de la série quasi hydrogénoïde servent d'origines et, de plus, certaines séries ont pour origines des raies que je n'ai pu observer directement, vraisemblablement des sous-niveaux (37 684 et 37 704 cm^{-1}).

On peut avancer l'explication suivante : la transition étant interdite, les sous-niveaux sont trop faibles pour apparaître sur le spectre mais l'absorption devenant de plus en plus forte au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'origine, les niveaux vibroélectroniques qui leur correspondent peuvent apparaître.

Autre fait à signaler : en plus des séries bien connues :

$$0 + (521 + m.923)\ \text{cm}^{-1} \quad \text{et} \quad 0 + n.923\ \text{cm}^{-1}$$

j'ai observé une série $0 + k.521\ \text{cm}^{-1}$ (jusqu'à $k = 4$).

A ce propos, on sait que la vibration 521 cm^{-1} a la symétrie E_g^+. Le produit de la transition 0—0 (de symétrie B_{2u} interdite) par cette vibration possède la symétrie E_u^-, qui elle est permise. Et en effet, on observe pour les séries $0 + k.521\ \text{cm}^{-1}$ et $0 + (521 + n.923)\ \text{cm}^{-1}$ le niveau $n = \infty$ (39 044, 39 445, 39 560, 39 967 et 40 089 cm^{-1}).

En conclusion, on voit que le benzène conduit aux mêmes conclusions que tous les corps précédemment étudiés [(9), (10)] : il existe, au début du spectre d'absorption à basse température des substances aromatiques pures une série de raies réparties selon une loi quasi hydrogénoïde. Ces raies, servant d'origines à la structure vibrationnelle qui les suit, ne peuvent être attribuées à des impuretés ou des défauts de réseau.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) KRONENBERGER, *Z. Phys.*, 63, 1930, p. 494.
(2) DAVYDOV, *Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz.*, 21, 1951, p. 673.
(3) D. FOX et O. SCHNEPP, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 767.
(4) A. ZMERLI, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 387.
(5) V. L. BROUDE, V. MEDVEDEV et A. F. PRIKHOT'KO, *Opt. i Spektr.*, 2, 1957, p. 317.
(6) P. PESTEIL, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 661.
(7) M. BENARROCHE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1406.
(8) M. BENNAROCHE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3520.
(9) M. BENNAROCHE et H. MARTINETTI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1944.
(10) M. BENNAROCHE, A. CIAIS et P. PESTEIL, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 812.

(*Laboratoire de Physique P. C. B.* 1,
Faculté des Sciences, Marseille.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des réactions (n, α) sur noyaux pair-pair à l'aide d'un processus d'interaction directe.* Note (*) de MM. **Jean-Noël Massot**, **Edgard El-Baz** et **Joseph Lafoucrière**, présentée par M. Francis Perrin.

Calcul théorique des distributions angulaires des réactions X (n, α)Z par mélange de deux processus d'interaction directe : capture (pick-up) d'un ^{3}He ou projection (knock-out) d'un ^{4}He. Application numérique à ^{16}O (n, α) ^{13}C à 6 et 8 MeV.

L'étude des réactions (n, α) a souvent conduit les expérimentateurs à supposer que le mécanisme de la réaction procédait du modèle statistique [(1), (2), (3)]. Les distributions angulaires présentaient, en effet, un pic vers l'avant, puis une forte remontée vers l'arrière d'importance presque égale au premier pic, avec un minimum situé entre 80 et 90°, le tout donnant une symétrie apparente autour de $\pi/2$.

Cependant des expériences plus récentes effectuées sur l'oxygène 16 ont donné pour $\sigma(\theta)$, au lieu d'une simple remontée, un deuxième pic vers 150° [(4), (5), (6)], ce qui laisse supposer que la théorie statistique est insuffisante pour interpréter une telle courbe.

En assimilant simplement $\sigma(\theta)$ à $|(j_l kr)|^2$, on peut montrer que l'interaction directe n'est pas étrangère au phénomène (6). Nous avons entrepris l'étude d'une telle réaction, dans le cadre de l'approximation de Born en distinguant alors deux cas :

1° le neutron incident arrache un ^{3}He à la cible formant ainsi la particule α éjectée. C'est le processus dit de « pick-up ».

2° Le neutron expulse directement une particule α du noyau cible et prend sa place dans le noyau. C'est le processus dit de « knock-out ».

1. *Étude du processus de « pick-up ».* — Nous plaçant dans le système du centre de masse, l'amplitude de transition de la réaction X (n, α) Z s'écrit

$$(1.1)\qquad T = \int e^{i\left(\vec{k}_n\vec{r}_n + \vec{k}_X\vec{r}_X - \vec{k}_\alpha\vec{r}_\alpha - \vec{k}_Z\vec{r}_Z\right)} \Phi^*_{J_\alpha, m_\alpha}(\vec{r}_\alpha, \vec{\eta})\, \Phi^*_{J_Z, m_Z}(\vec{r}_Z, \vec{\xi})\, \{V\} \times \Phi_{J_X, m_X}(\vec{r}_X, \vec{\xi})\, \Phi_{\frac{1}{2}, \sigma_n}(\vec{r}_n)\, d\vec{\eta}\, d\vec{\xi}\, d\vec{r}_\alpha\, d\vec{r}_n\, d\vec{r}_X\, d\vec{r}_Z.$$

Les indices X, Z, α, n correspondant aux noyaux initial, final, à la particule α et au neutron.

$\{V\}$ est le potentiel d'interaction

$$\{V\} = V_{n^3He} + V_{^3HeZ} = V(\vec{r}) + V(\vec{R}).$$

On effectue alors un changement de variables faisant passer aux variables $\vec{r}$, $\vec{R}$ en plaçant l'origine des coordonnées au centre de la particule Z (*fig.* 1).

En posant

$$\vec{Q}_1 = \vec{K}_\alpha - \frac{M_Z}{M_X}\vec{K}_n,$$

$$\vec{K}_1 = \vec{K}_n - \frac{1}{4}\vec{K}_\alpha$$

et en développant les fonctions d'onde $\Phi_{J_\alpha, m_\alpha}(\vec{r}, \vec{\eta})$ et $\Phi_{J_X, m_X}(\vec{R}, \vec{\xi})$ sur la base des fonctions propres $\Phi_{J_Z, m_Z}(\vec{\xi})$, $\Phi_{S,\sigma}(\vec{\eta})$ et $\Phi_{(1/2)\sigma_n}$, puis les ondes planes en harmoniques sphériques, on obtient

$$(1.2)\quad T = (4\pi)^2 \Delta^{S, J_Z} \hat{J}_X \hat{j}\, i^{l+L} J^{l,L}_{(K_1, Q_1)}$$
$$\times \sum_{\substack{m_Z, \mu \\ m, M \\ \sigma}} (-)^n \begin{pmatrix} J_Z & j & J_X \\ m_Z & \mu & -m_X \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & S & j \\ M & \sigma & -\mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & \frac{1}{2} & S \\ m & \sigma_n & \sigma \end{pmatrix} Y_l^{m*}(\Omega_{K_1})\, Y_L^M(\Omega_{Q_1}),$$

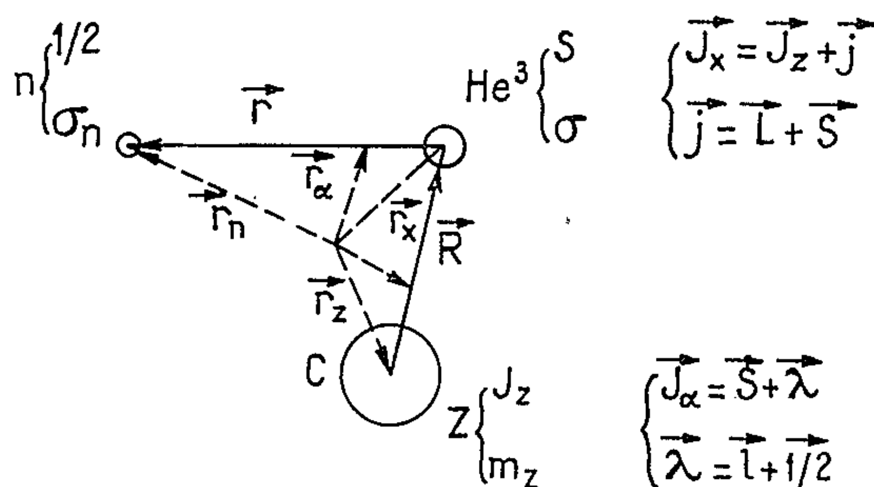


Fig. 1.

où l'on a posé

$$\hat{J} = \sqrt{2J+1},$$

$$\Delta^{S, J_Z} = \int \Phi^*_{S,\sigma'}(\vec{\eta})\, \Phi_{S,\sigma}(\vec{\eta})\, \Phi^*_{J_Z, m_Z}(\vec{\xi})\, \Phi_{J_Z, m_Z}(\vec{\xi})\, d\vec{\eta}\, d\vec{\xi},$$

$$J^{l,L}_{(K_1, Q_1)} = \int j_l(k, r)\, f_l^{1*}(r)\, \{V\}\, F^l_L(R)\, j_L(Q, R)\, r^2 R^2\, dr\, dR,$$

$$n = \frac{1}{2} + j + 2S - l - J_Z - 2J_X + m_Z.$$

Nous exprimons alors la section efficace différentielle

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{M_n^* M_\alpha^*}{(2\pi\hbar^2)^2} \frac{K_\alpha}{K_n} \frac{1}{2\hat{J}_X^2} \sum |T|^2$$

en sommant sur les moments magnétiques le carré du module de l'amplitude de transition. Ce qui donne

$$(1.3)\quad \frac{d\sigma_1}{d\Omega} = 2\frac{M_n^* M_\alpha^*}{\hbar^4} |\Delta^{S, J_Z}|^2 \frac{K_\alpha}{K_n} \hat{l}^2 \hat{L}^2 (-)^{-2S-j-\frac{1}{2}} |J^{l,L}_{(K_1, Q_1)}|^2$$
$$\times \sum_{p\ \text{pair}} p^2 \begin{Bmatrix} l & l & p \\ S & S & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L & p \\ S & S & j \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & l & p \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L & p \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} P_p[\cos(\Omega_{K_1}, \Omega_{Q_1})].$$

2. *Processus de « knock-out »*. — Partant de la formule (1.1) nous effectuons un changement de variable différent (*fig.* 2) qui nous conduit à poser

$$\vec{Q}_2 = \vec{K}_\alpha + \frac{M_\alpha}{M_X}\vec{K}_n,$$

$$\vec{K}_2 = \vec{K}_n + \frac{M_n}{M_Z}\vec{K}_\alpha.$$

$$|V| = V_{nc} + V_{\alpha c} = V(\vec{r}) + V(\vec{R}).$$

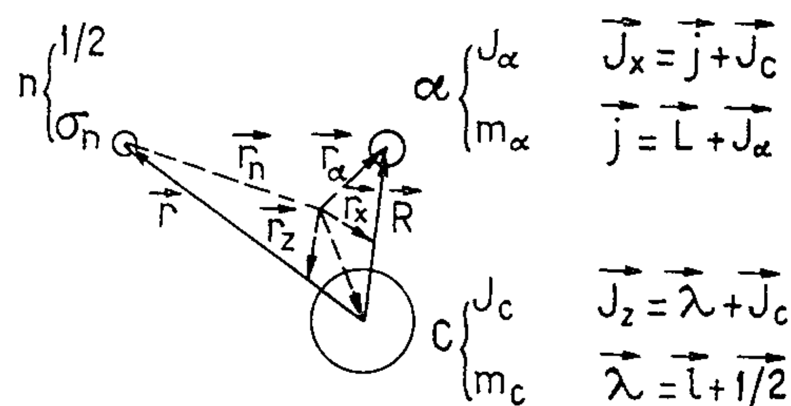


Fig. 2.

On. développera ici les fonctions d'onde $\Phi_{J_X, m_X}(\vec{R}, \vec{\eta}, \vec{\xi})$ et $\Phi_{J_Z, m_Z}(\vec{r}, \vec{\xi})$ sur la base des fonctions $\Phi_{J_\alpha, m_\alpha}(\vec{\eta})$, $\Phi_{J_c, m_c}(\vec{\xi})$ et $\Phi_{(1/2), \sigma_n}$. Ceci nous donne

$$(2.1)\quad T = (4\pi)^2 \Delta^{J_\alpha, J_c} \hat{J}_X \hat{J}_Z \hat{\lambda}\, i^{l+L} J^{l, L}_{(K_2, Q_2)}$$
$$\times \sum_{\substack{m, M\\ m_c, \tau}} (-^p) \begin{pmatrix} J_c & L & J_X \\ m_c & M & -m_X \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_c & \lambda & J_Z \\ m_c & \tau & -m_Z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & \frac{1}{2} & \lambda \\ m & \sigma_n & -\tau \end{pmatrix} Y_l^{m*}(\Omega_{K_2})\, Y_L^M(\Omega_{Q_2}),$$

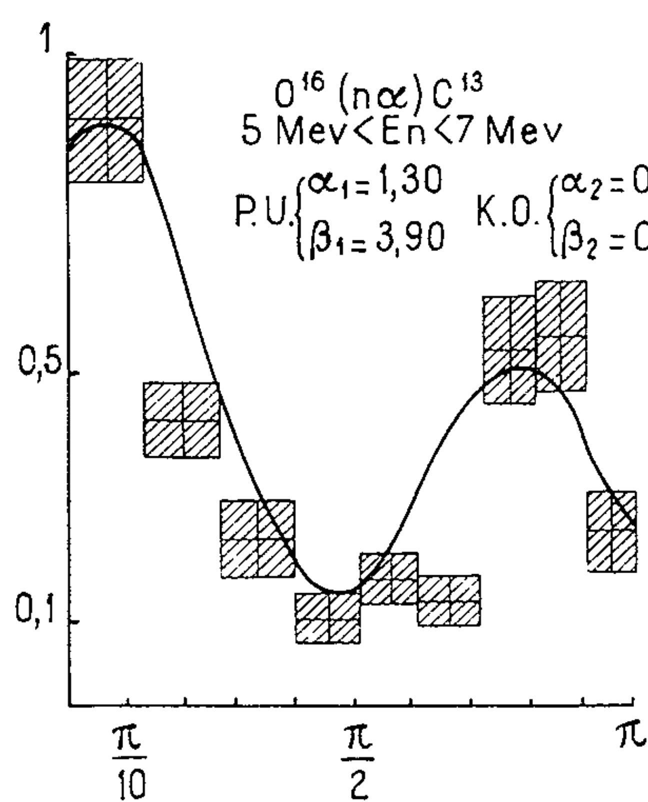


Fig. 3.

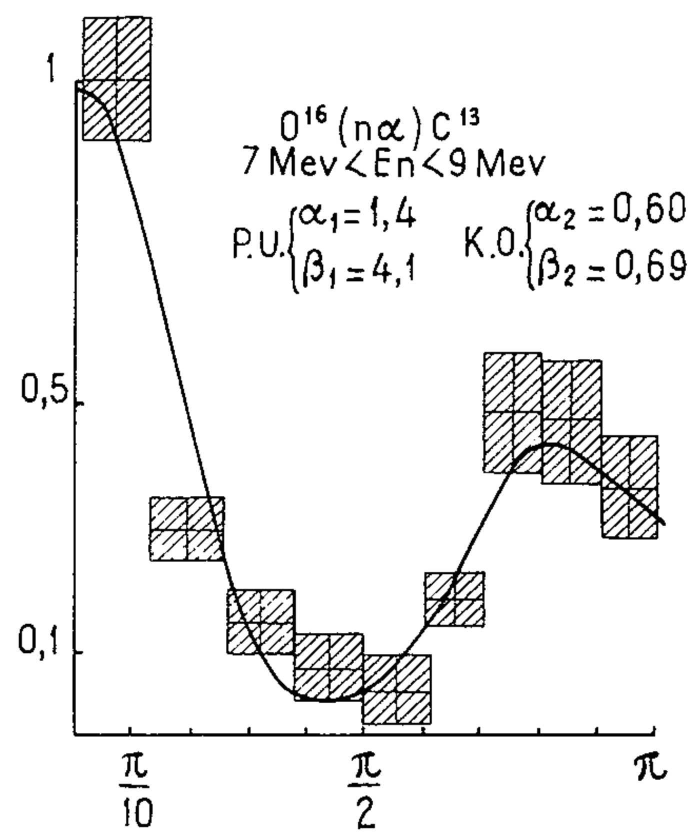


Fig. 4.

où $J^{l, L}_{(K_2, Q_2)}$ est défini comme précédemment

$$\Delta^{J_\alpha, J_c} = \int \Phi^*_{J_\alpha, m_\alpha}(\vec{\eta})\, \Phi_{J_\alpha, m_\alpha}(\vec{\eta})\, \Phi^*_{J_c, m'_c}(\vec{\xi})\, \Phi_{J_c, m_c}(\vec{\xi})\, d\vec{\eta}\, d\vec{\xi},$$

$$p = \frac{1}{2} + \lambda - l + M - 2J_c - 2J_Z.$$

En sommant $|T|^2$ sur les états finaux et effectuant la moyenne sur les états initiaux, il vient

$$(2.2) \qquad \frac{d\sigma_2}{d\Omega} = 2\,\frac{M_n^\star M_\alpha^\star}{\hbar^4}\,|\Delta^{J_\alpha, J_c}|^2\,\frac{K_\alpha}{K_n}\,\hat{J}_Z^2\,\hat{\lambda}^2\,\hat{l}^2\,\hat{L}^2\,(-)^{-\frac{1}{2}+J_Z-J_X}\,|J_{(K_2, Q_2)}^{l, L}|^2$$
$$\times \sum_{p\ \text{pair}} \hat{p}^2 \begin{Bmatrix} J_c & J_c & p \\ L & L & J_X \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_c & J_c & p \\ \lambda & \lambda & J_Z \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & l & p \\ \lambda & \lambda & \frac{1}{2} \end{Bmatrix}$$
$$\times \begin{pmatrix} l & l & p \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L & p \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} P_p[\cos(\Omega_{K_2}, \Omega_{Q_2})].$$

3. *Cas des noyaux pair-pair.* — Dans le modèle en couche pour les noyaux pair-pair, $J_c = 0$.

La formule donnant $\sigma(\theta)$ à partir d'un processus de « pick-up » ne change pas, car elle ne dépend pas de J_c, mais celle due au « knock-out » se simplifie considérablement en

$$(3.1) \qquad \frac{d\sigma_2}{d\Omega} = 2\,\frac{M_n^\star M_\alpha^\star}{\hbar^4}\,\frac{K_\alpha}{K_n}\,|\Delta^{J_\alpha, J_c}|^2\,\hat{J}_Z^2\,|J_{(K_2, Q_2)}^{l, J_X}|^2$$

4. *Application à la réaction* $^{16}O\ (n, \alpha)\ ^{13}C$ à 6 MeV et 8 MeV. — Il nous faut calculer les intégrales $J_{(K_2, Q_2)}^{l, J_X}$ et $J_{(K_1, Q_1)}^{l, L}$. Pour cela on emploie un potentiel d'oscillateur harmonique qui nous permet d'obtenir les fonctions $f_l^1(r)$, $f_l^2(r)$, $F_L^1(R)$, $F_{J_X}^2(R)$ et les intégrales radiales sous forme analytique. Nous obtenons

$$\frac{d\sigma_1}{d\Omega} = \left[\frac{1}{4}\,|\Delta^{S, J_Z}|^2\,\pi^2\,\frac{72}{27}\,M_n^\star M_\alpha^\star\,\frac{K_\alpha}{K_n}\right]\frac{Q_1^2}{\alpha_1^{\frac{5}{2}}\beta_1^{\frac{3}{2}}}\left[\left(5\,\frac{\alpha_1}{M^\star_{^3He-^{13}C}} + 3\,\frac{\beta_1}{M^\star_{n\,^3He}}\right) - \frac{K_1^2}{M^\star_{n\,^3He}} - \frac{Q_1^2}{M^\star_{^3He\,^{13}C}}\right]^2 e^{-\left(\frac{Q_1^2}{\alpha_1}+\frac{K_1^2}{\beta_1}\right)},$$

$$\frac{d\sigma_2}{d\Omega} = \left[|\Delta^{J_\alpha, J_c}|^2\,\pi^2\,\frac{72}{27}\,M_n^\star M_\alpha^\star\,\frac{K_\alpha}{K_n}\right]\frac{K_2^2}{\alpha_2^{\frac{3}{2}}\beta_2^{\frac{5}{2}}}\left[\left(3\,\frac{\alpha_2}{M^\star_{n\,^{12}C}} + 5\,\frac{\beta_2}{M^\star_{n\,^{12}C}} - \frac{K_2^2}{M^\star_{n\,^{12}C}} - \frac{Q_2^2}{M^\star_{\alpha\,^{12}C}}\right]^2 e^{-\left(\frac{Q_2^2}{\alpha_2}+\frac{K_2^2}{\beta_2}\right)},$$

où α et β sont des coefficients de la forme $M\omega/\hbar$.

L'ensemble de ces deux formules nous permet alors de tracer les courbes des figures 3 et 4 qu'on compare aux résultats expérimentaux en introduisant un coefficient μ de dosage des deux processus d'interaction.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) KAUL, *Nuclear Physics*, 29, 1962, p. 522; 33, 1962, p. 177.

(2) S. URECH, E. JEANNET et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta*, 34, 1961, p. 954.

(3) SHERR, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 1928.

(4) P. STROHAL, N. CINDRO et B. EMAN, *Nuclear Physics*, 30, 1962, p. 49.

(5) BORMANN, CIERJACKS, LANGKAU, NEUERT et POLLEHN, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 602.

(6) B. SEN, *Nuclear Physics*, 41, 1963, p. 435.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la position de la raie de résonance nucléaire de carbures saturés en phase gazeuse.* Note (*) de MM. ÉLIE DAYAN et GÉRARD WIDENLOCHER, présentée par M. Jean Wyart.

La théorie récente des constantes d'écran nous a conduits à reprendre des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (R. M. N.) du proton sur diverses molécules gazeuses simples : 1° Influence de la pression (jusqu'à 85 amagats) sur la position de la raie du proton des molécules CH_4, C_2H_6 et C_2H_4; 2° Position à pression nulle (extrapolation) de la raie des molécules CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_2H_4 et C_2H_2. Par ailleurs, nous avons observé et calculé la structure J des raies CH_3 et CH_2 du propane.

Les premières études expérimentales de Gordon et Dailey [1] d'une part, Raynes, Buckingham et Bernstein [2] d'autre part, sur la R. M. N. de gaz *en fonction de la pression* ont porté sur CH_4, C_2H_6 et C_2H_4 jusqu'à 55 atm en vue d'examiner les quatre effets intermoléculaires [[2], [3]] qui peuvent contribuer au déplacement chimique. Par ailleurs, de récentes déterminations théoriques de la constante d'écran (σ_0) de la molécule isolée ont été effectuées par Mlle F. Cabaret [4] en utilisant la méthode des orbitales moléculaires [5].

Des divergences entre théorie et expérience étant apparues quant à la position de la raie de résonance, nous avons repris systématiquement ces mesures pour les carbures gazeux à température ambiante. 1° L'utilisation d'un spectromètre Varian A 60 a permis une plus grande précision sur la fréquence; les raies ont été repérées par rapport au tétraméthylsilane liquide (T. M. S.) en opérant par substitution. Les mesures ont été effectuées sur des gaz purs (99,5 %), à température ambiante, jusqu'à une densité de 85 amagats. 2° La méthode de remplissage à l'aide d'un robinet s'est avérée plus commode (possibilité d'effectuer toutes les mesures avec le même tube, d'éliminer ainsi des erreurs dues au mauvais calibrage des tubes, et d'avoir une grande précision sur la mesure de la pression); ce remplissage a été réalisé comme précédemment [6] en utilisant des tubes de pyrex de diamètre extérieur 5 mm et de différents diamètres intérieurs : 2, 3,2 et 4,8 mm, selon la pression désirée. Les tubes n'étant pas parfaitement calibrés, nous n'en avons utilisé qu'un seul pour un diamètre intérieur donné, et avons effectué des corrections [7] en fonction des susceptibilités magnétiques des gaz.

La constante d'écran σ d'un gaz réel peut être approximativement exprimée [3] en fonction du volume moléculaire V_m par l'expression :

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\sigma_1}{V_m},$$

σ_0 étant la constante d'écran pour la molécule isolée; σ_1 est déterminée [8] par les collisions entre deux molécules, et se décompose en

$$\sigma_1 = (\sigma_1)_b + (\sigma_1)_w,$$

où $(\sigma_1)_b = (2\pi/3)\,\chi_m$ est liée à la susceptibilité molaire χ_m, et $(\sigma_1)_w$ correspond à l'effet des forces de Van der Waals. La quantité σ_1 est déterminée expérimentalement par $d\rho/d\delta$, pente des droites de la figure 1. Cette figure représente, pour CH_4, C_2H_6, C_2H_4 les variations du déplacement chimique δ en fonction de la densité du gaz étudié [les correspondances bar-amagat ont été tirées des tables (9), (10), (11)].

Nous pouvons déduire des courbes précédentes les valeurs du tableau I.

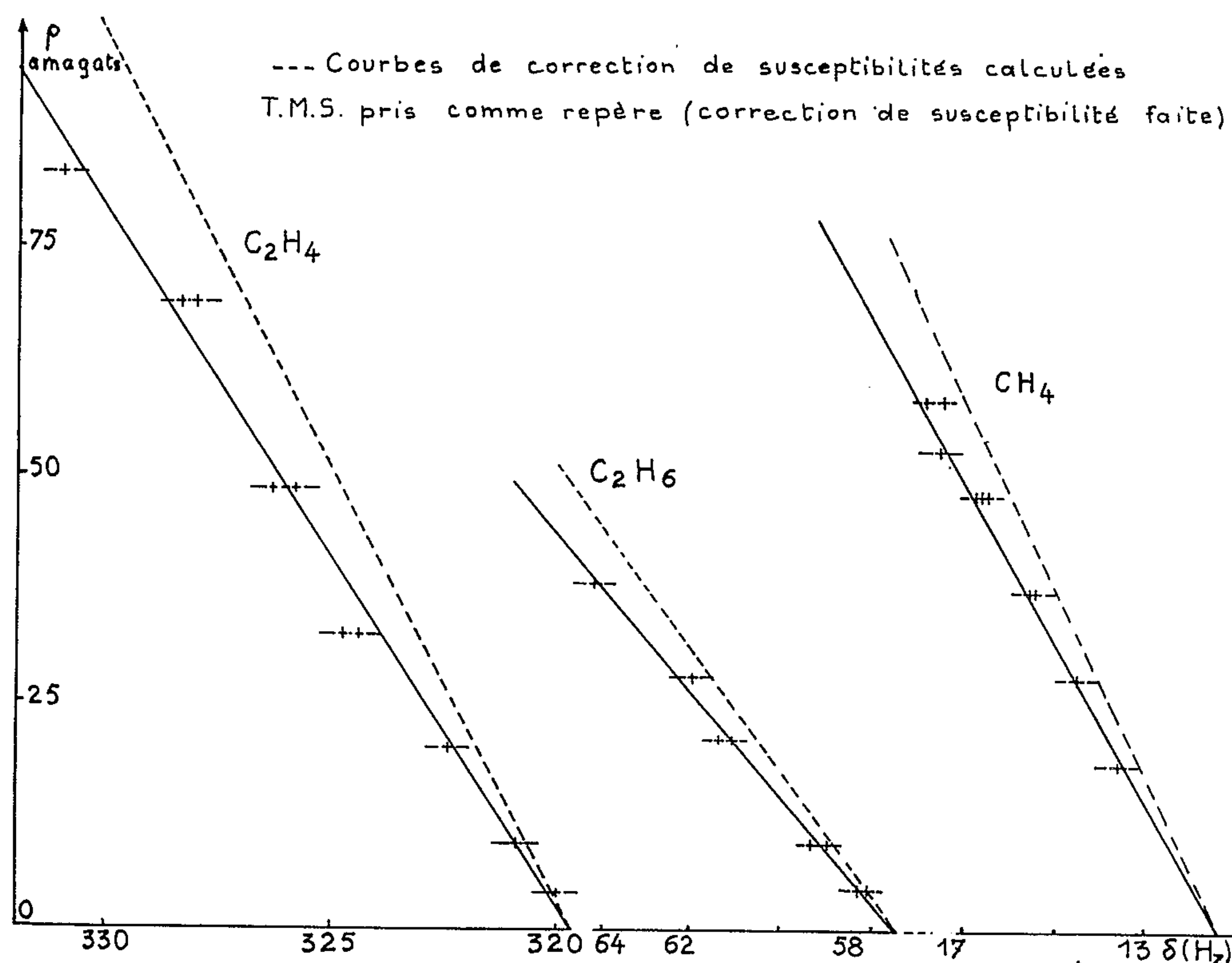


Fig. 1. — Variation du déplacement chimique en fonction de la densité.

TABLEAU I.

Comparaison des valeurs de σ_1 (10^{-6} cm³ mole⁻¹).

Corps étudiés.	$\chi_m \cdot 10^6$ u. e. m. (16).	$(\sigma_1)_b$ calc.	σ_1 obs. Présent travail.	σ_1 obs. Gordon et Dailey.	σ_1 obs. Raynes et coll.	$(\sigma_1)_w$ obs. Présent travail.	$(\sigma_1)_w$ calc.
CH_4	−17,4	−36 ± 2	−43 ± 3	−44	−42	−7	11
C_2H_6.....	−26,8	−56 ± 2	−65 ± 4	—	−74	−9,5	11
C_2H_4.....	−18,8	−39 ± 2	−48 ± 3	−50	—	−9,5	10

Nous remarquons que la contribution $(\sigma_1)_w$ de l'effet Van der Waals à la constante d'écran σ_1 est négative. Cette réduction d'effet d'écran peut être interprétée par l'existence de forces de dispersion dues à un champ électrique variable de moyenne quadratique non nulle (12).

L'acétylène, le propane et le butane n'ont pu être étudiés qu'à la pression atmosphérique; cela a cependant permis la détermination directe de la constante d'écran σ_0. Comme le montre la figure 2, nos résultats sont

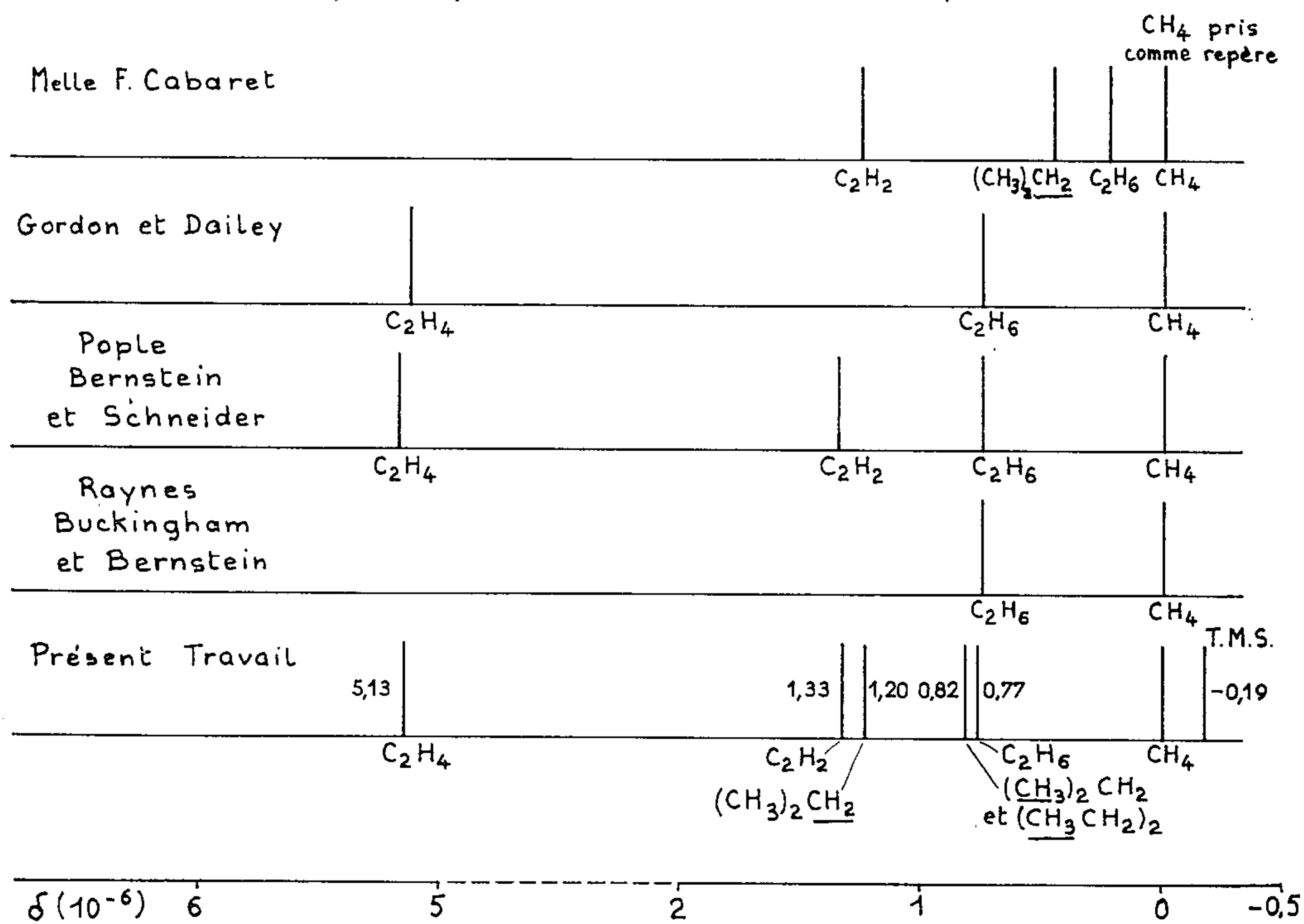


Fig. 2.

en bon accord avec les expériences antérieures [(1), (2)], pour ce qui est des positions des raies des différents gaz par rapport à celle du méthane.

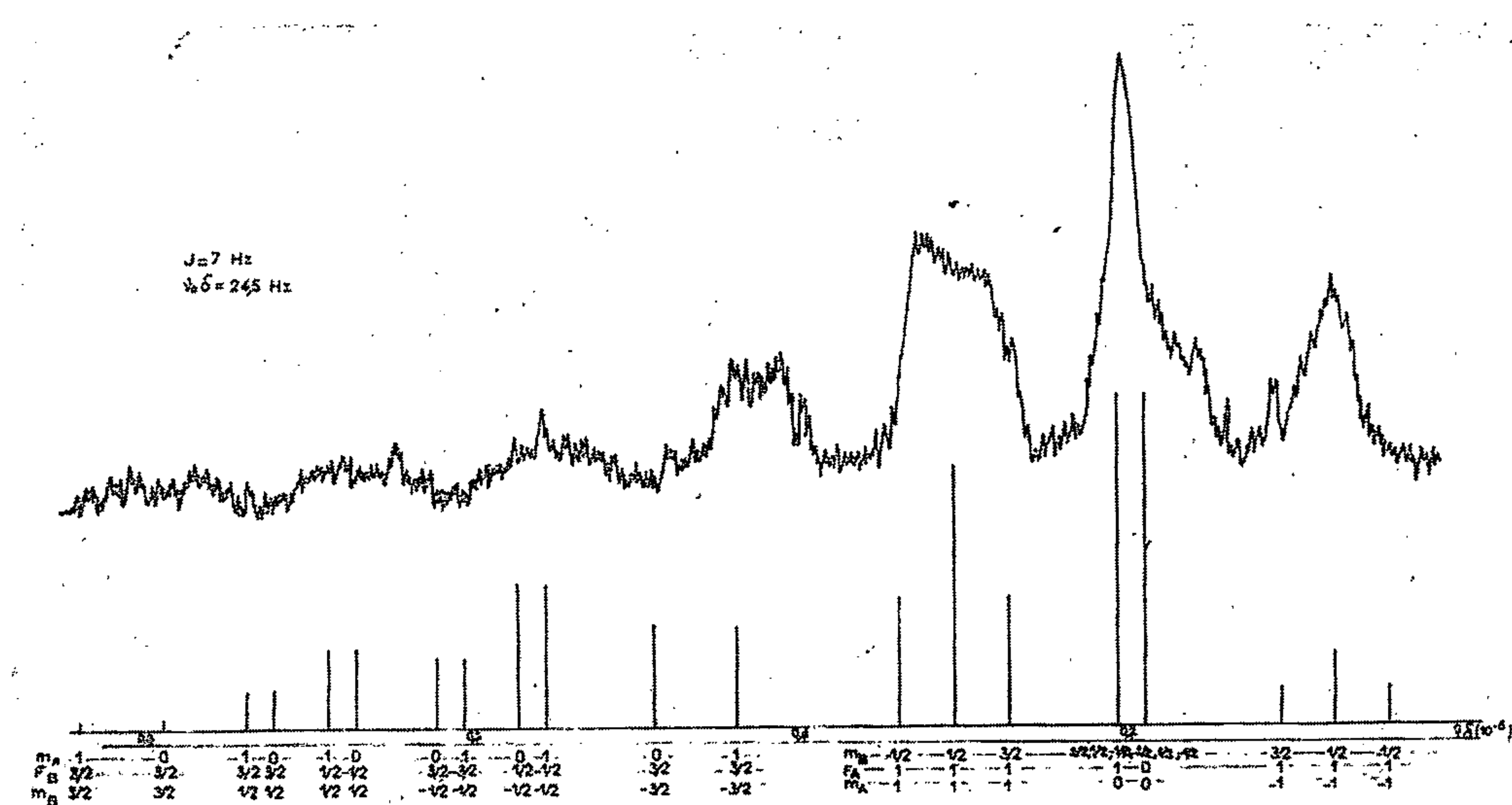


Fig. 3. — Spectres expérimental et théorique du propane.

Toutefois, il faut remarquer l'existence de décalages des positions absolues que donnent les divers auteurs. Ces différences peuvent provenir, soit des corrections de susceptibilité sur les divers repères, soit de la manière dont le repère a été utilisé : le repère externe peut être enfermé [(1), (2)] dans un capillaire contenu dans l'échantillon, ou bien (6) dans un tube de même diamètre extérieur, substitué à l'échantillon gazeux. Des divergences faibles (mais non négligeables) apparaissent entre nos valeurs et les valeurs calculées par Mlle F. Cabaret, dans la détermination de σ_0, contrairement au cas de l'hydrogène (13), où l'on avait observé des divergences importantes.

La structure due à l'effet J des raies CH_3 et CH_2 a pu être obtenue avec une bonne résolution qui a permis (*fig.* 3) la comparaison avec le spectre théorique [(14), (15)].

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) S. Gordon et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1084.
(2) W. T. Raynes, A. D. Buckingham et H. T. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 3481.
(3) M. J. Stephen, *Mol. Phys.*, 1, 1958, p. 223.
(4) Mlle F. Cabaret, *Thèse*, Paris, 1963.
(5) Mlle F. Cabaret, J. R. Didry et J. Guy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2902.
(6) G. Widenlocher, E. Dayan et B. Vodar, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2584.
(7) R. Freymann, Communication privée.
(8) A. D. Buckingham, Schaeffer et Schneider, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1227.
(9) A. Michels et G. W. Nederbragt, *Comm. of the Van der Waals fund.*, no 48.
(10) A. Michels, W. Van Straaten et J. Dawson, *Comm. of the Van der Waals fund.*, no 142.
(11) A. Michels, J. de Gruyter et F. Niesen, *Comm. of the Van der Waals fund.*, no 47.
(12) A. A. Bothner-By, *J. Mol. Spectroscopy*, 5, 1960, p. 52.
(13) M. Chaigneau, E. Dayan et G. Widenlocher, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2597.
(14) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw Hill, New-York, 1959, p. 154.
(15) W. A. Anderson, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 151.
(16) C. Barter, R. C. Meisenheimer et D. P. Stevenson, *J. Phys. Chim.*, 64, 1960, p. 1312.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Spectroscopie herztienne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et *Laboratoire des Hautes pressions,*
C. N. R. S., Bellevue Seine-et-Oise.),

RADIOACTIVITÉ. — *Spectre d'électrons de conversion associés à la transmutation du radium* 226 *en radon* 222. Note (*) de Mlle **Maria Teresa Gonçalves** [1], présentée par M. Francis Perrin.

Le spectre d'électrons de conversion émis au cours de la transmutation $^{226}Ra \xrightarrow{\alpha} {}^{222}Rn$ a été étudié par la méthode des plaques nucléaires. Les coefficients de conversion interne de la radiation de 187 keV ont été déterminés et l'on a obtenu les valeurs suivantes :

$$\alpha_K = 0,22 \pm 0,02; \quad \alpha_L = 0,29 \pm 0,02; \quad \alpha_{M+N\ldots} = 0,12 \pm 0,01;$$
$$\alpha_{total} = 0,64 \pm 0,05.$$

La structure fine du spectre α émis au cours de la transmutation $^{226}Ra \xrightarrow{\alpha} {}^{222}Rn$ à été étudiée par plusieurs auteurs [(2) à (8)] depuis 1932.

Dans la figure 1 nous présentons le schéma de désintégration du ^{226}Ra d'après les recherches récentes de Bastin-Scoffier, Leang et Walen (9).

Les intensités des raies α_0 et α_1 sont respectivement 0,94 et $5,5.10^{-2}$ par désintégration.

Le rayonnement γ de 187 keV peut subir la conversion interne dans les couches K, L, ... du radon. Plusieurs études expérimentales ont été effectuées sur le spectre d'électrons de conversion de ce rayonnement; cependant, les résultats des différents auteurs [(10), (11), (12)] concernant les coefficients de conversion interne, présentent des différences appréciables entre eux et avec les valeurs théoriques déduites des Tables de Rose (13) et de Sliv et Band (14).

En employant la technique des émulsions nucléaires, nous avons repris l'étude du spectre d'électrons de conversion émis dans la désintégration du ^{226}Ra, dans le but de faire une nouvelle détermination des coefficients de conversion.

Nous avons préparé la source de radium de la manière suivante : un échantillon de chlorure de radium, avec une activité de 0,76 mC a été dissous dans l'acide nitrique; l'élimination du polonium et du bismuth (Ra E) de la source a été obtenue en faisant la rotation dans la solution des lames d'argent et de nickel selon une méthode bien connue [(15), (16)]. Le pH de la solution purifiée a été amené à 6-7 avec de l'hydroxyde d'ammonium. Des plaques Ilford G 5, d'épaisseur 200 μ ont été imprégnées de cette solution et maintenues en exposition pendant 24 h; ensuite, elles ont été développées avec un révélateur à Elon, suivant le processus connu par « cycle de températures ». L'observation de ces plaques a été réalisée à l'aide d'un microscope binoculaire.

Le parcours réel des particules α dans l'émulsion a été déterminé selon une technique déjà décrite (17). Nous avons employé une courbe de calibration « parcours-énergie » obtenue des travaux de J. J. Wilkins (18) et J. Rotblat (19) pour transformer les parcours des particules α en énergie.

Nous avons déterminé l'énergie des électrons de conversion en comptant le nombre de grains qui constituent la trajectoire de chaque électron dans la plaque, après avoir obtenu pour l'émulsion Ilford G 5 la courbe de calibration « nombre de grains-énergie ».

D'après 21 105 trajectoires de particules α du ^{226}Ra que nous avons étudiées, 440 étaient associées à la trajectoire d'un électron de conversion et 14 présentaient deux électrons. On a trouvé la valeur 20,14 $\pm$ 0,02 μ comme parcours moyen des particules α dans l'émulsion, ce qui correspond à une énergie de 4,78 MeV, en bon accord avec la valeur déterminée par spectrographie magnétique.

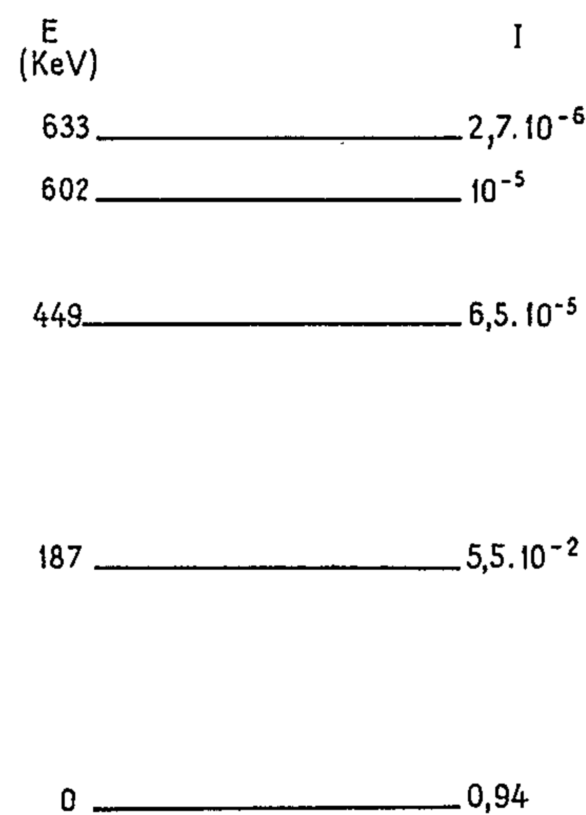


Fig. 1.

Dans la figure 2 nous présentons le spectre d'électrons de conversion émis dans la désintégration de ^{226}Ra; l'analyse de cet histogramme nous a permis de déterminer les coefficients de conversion interne du rayonnement de 187 keV, en prenant la valeur $(5,5 \pm 0,1).10^{-2}$ comme intensité du groupe α_1 du ^{226}Ra.

TABLEAU I.

	Résultats expérimentaux.				Résultats théoriques.	
	Victor	Roy	Juric	Présent travail	Rose	Sliv
α_{total}	1,1	0,89	0,58	0,64 $\pm$ 0,05	0,71	-
α_K	0,5	0,15	0,22 $\pm$ 0,02	0,22 $\pm$ 0,02	0,19	0,19
α_L	-	-	-	0,29 $\pm$ 0,02	0,37	0,37
$\alpha_{M+\ldots}$	-	-	-	0,12 $\pm$ 0,01	0,15	-
$\frac{L}{M}$	-	-	-	3,2	2,4	-

Dans le tableau I nous donnons les résultats obtenus par les différents auteurs et par nous-même, en comparaison avec les calculs théoriques. Il y a un bon accord entre les valeurs de α_K déterminées par Juric et Stanojevic et celles que nous avons trouvées; l'accord avec la valeur théorique est aussi satisfaisant. En ce qui concerne les autres coefficients de conversion, nos résultats sont un peu inférieurs à ceux obtenus par la théorie. Cependant, notre valeur pour le coefficient total de conversion est celle qui s'accorde le mieux avec la valeur théorique. Si l'on admet, en comparaison avec d'autres désintégrations, que $\alpha_M \approx 3\,\alpha_N$, on a

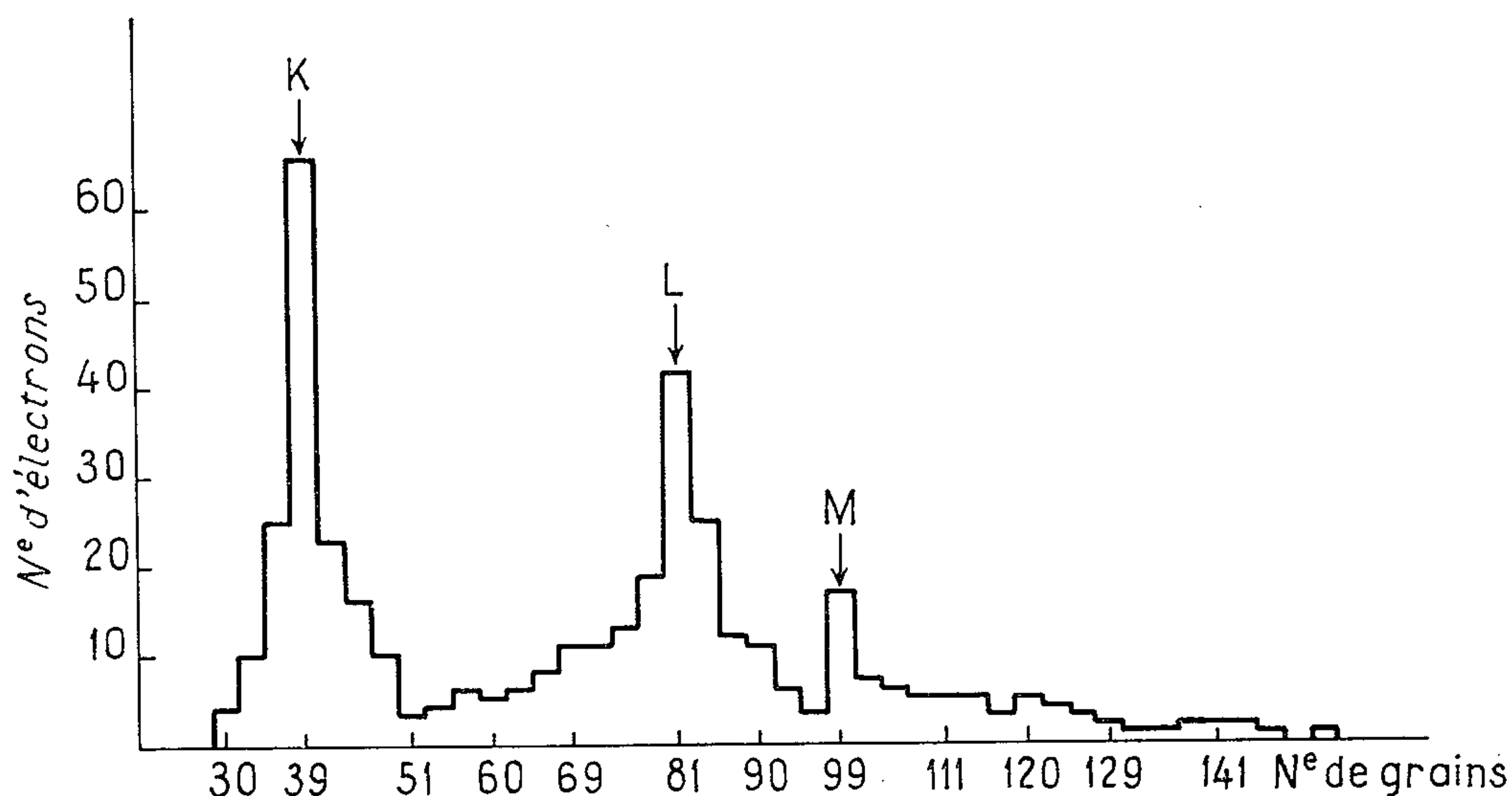


Fig. 2.

$\alpha_M = 0{,}09$, le rapport des conversions L/M devient alors égal à 3,2. De la comparaison de ce dernier résultat avec la valeur théorique déduite des Tables de Rose, on obtient

$$\left(\frac{L}{M}\right)_{exp} : \left(\frac{L}{M}\right)_{théor} = \frac{1{,}2}{2{,}4} = 1{,}3.$$

Cette conclusion est en accord avec les résultats trouvés au cours des travaux de spectrographie magnétique d'autres radioéléments [*voir*, par exemple, ([20]) ([21])]. On peut ainsi affirmer que les rapports expérimentaux L/M sont supérieurs aux valeurs théoriques, c'est-à-dire les Tables de Rose donnent des conversions trop élevées dans la couche M.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

([1]) Boursière de la Fondation Calouste Gulbenkian.

([2]) S. ROSENBLUM, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 317.

([3]) S. ROSENBLUM, M. GUILLOT et G. BASTIN-SCOFFIER, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 191.

([4]) G. BASTIN-SCOFFIER, *Thèse; Comptes rendus*, 233, 1951, p. 945.

([5]) F. ASARO et I. PERLMAN, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 129.

([6]) F. S. STEPHENS, F. ASARO et I. PERLMAN, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 796.

([7]) G. HARBOTTLE, M. MCKEOWN et G. S. GOLDHABER, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1776.

([8]) R. J. WALEN et G. BASTIN-SCOFFIER, *Comptes rendus du Congrès International de Physique nucléaire*, 1958.

([9]) G. BASTIN-SCOFFIER, C. F. LEANG et R. J. WALEN, Communication présentée au Colloque de Physique nucléaire d'Orsay, mai 1963.

([10]) C. VICTOR, J. TEILLAC, P. F. VAIRANT et G. BOUISSIÈRES, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 565.

([11]) R. ROY et M. L. GOES, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 469 et 581.

([12]) M. K. JURIC et D. STANOJEVIC, *Bull. Inst. Nucl. Sc. Boris Kidrich*, 5, 1955, p. 14.

([13]) M. E. ROSE, *Internal Conversion Coefficients*, Amsterdam, 1958.

([14]) L. A. SLIV et M. BAND, *Tables de coefficients de conversion interne*, Moscou, Leningrad, 1958.

([15]) M. HAÏSSINSKY, *Le Polonium*, Paris, 1937.

([16]) K. W. BAGNALL, *Chemistry of the rare radioelements*, London, 1957.

([17]) J. G. FERREIRA, *Gaz. Fisica*, 3, 1960, p. 231.

([18]) J. J. WILKINS, *Range-energy relations for Ilford nuclear emulsions*, Harwell, 1951.

([19]) J. ROTBLAT, *Nature*, 167, 1951, p. 550.

([20]) J. S. DIONISIO, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 257.

([21]) J. A. MOREIRA, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 884.

RÉACTEURS NUCLÉAIRES. — *Mesure des fortes antiréactivités d'un réacteur nucléaire sous-critique par excitation de source en impulsions aléatoires et intercorrélation.* Note (*) de M. **Jean Valat**, présentée par M. Francis Perrin.

L'excitation d'un réacteur nucléaire sous-critique par une source neutronique en impulsions rectangulaires de hauteur 2 S, de largeur b, apparaissant d'une manière poissonienne, permet la détermination de l'antiréactivité par intercorrélation entre l'excitation et la réponse du réacteur.

1. Le réacteur à l'équilibre et sous-critique est excité à l'instant $-t_0$, par un générateur de neutrons fournissant des impulsions rectangulaires de hauteur 2S, de largeur b, symbolisées par 2S $\sigma(t)$. Les instants d'apparition des impulsions sont distribués d'une manière poissonienne. Les impulsions retardées de τ, attaquent une porte P_τ donnant un comptage $M(\tau)$. La mesure de durée T commence à l'instant zéro. Le réacteur est supposé stationnaire et ergodique. Nous voulons mesurer l'antiréactivité ρ.

2. Par suite, $c(t) + \widetilde{c(t)}$ étant le taux de comptage et sa fluctuation et $\hat{\varphi}_{\sigma_c}$ étant l'estimation de φ_{σ_c}, intercorrélation entre $(c + \tilde{c})$ et P_τ :

$$M(\tau) = T\widehat{\varphi_{\sigma_c}(\tau)} = \int_0^T \sigma(t-\tau)\left[c(t) + \widetilde{c(t)}\right] dt \doteq \int_0^T \sigma(t-\tau)\, c(t)\, dt.$$

Soit c_i le taux de comptage dû à la source interne S_i du réacteur et $h(u)$ sa réponse impulsionnelle, qui se réduit à l'exponentielle $e^{-\alpha u}$ due aux neutrons prompts (les autres étant négligeables), où

$$\alpha = \frac{\beta - \rho}{l(1-\rho)},$$

avec β, taux de neutrons retardés; l, durée de vie moyenne. Le taux de comptage c est proportionnel au nombre de neutrons dans le réacteur : $c = (\varepsilon/\mu)\, n$, avec ε, efficacité du compteur; μ, taux de fission moyen.

Étant donné les valeurs de α et en choisissant t_0 suffisamment grand, nous aurons

$$M(\tau) = c_i \int_0^T \sigma(t-\tau)\, dt + \left(\frac{\varepsilon}{\mu} 2ST\right) \int_0^\infty h(u)\, \varphi_{\sigma\sigma}(u-\tau)\, du.$$

3. La fonction d'autocorrélation pour des impulsions de Dirac réparties d'une manière poissonienne s'écrit (K étant le nombre moyen d'impulsions par seconde) :

$$\varphi_{\delta\delta}(0) = K\delta(0) + K^2.$$

Celle des impulsions $\sigma(t)$ sera déterminée par le théorème

$$\varphi_{\sigma\sigma}(\tau)=\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_{gg}(t)\,\varphi_{\delta\delta}(\tau-t)\,dt,$$

$$\varphi_{gg}(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}g(\nu)\,g(\nu+t)\,d\nu,$$

où $g(\nu)$ est la distribution égale à 1 entre o et b. Par suite, $\varphi_{\sigma\sigma}(\tau)$ est représentée par la figure 1.

4. Dans le présent paragraphe, nous nous intéressons aux retards $\tau > b$. Le calcul montre alors que

$$\mathrm{M}(\tau>b)-\left(c_i+\frac{\varepsilon}{\mu}\,\frac{2\mathrm{SK}b}{\alpha}\right)\mathrm{TK}b \,\#\left(\frac{\varepsilon}{\mu}\,\frac{2\mathrm{SK}b}{\alpha}\right)\left(\frac{2\mathrm{T}}{b\alpha}\right)[\mathrm{ch}(\alpha b)-1]\,e^{-\alpha\tau}.$$

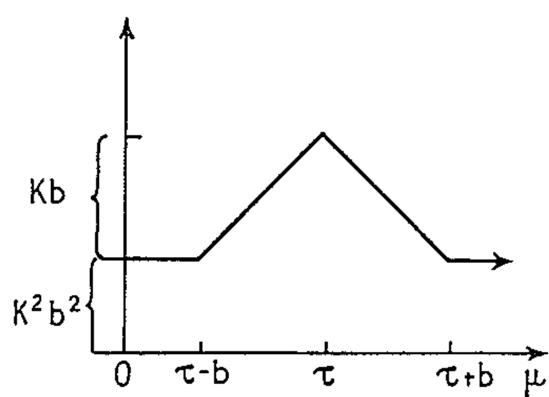


Fig. 1.

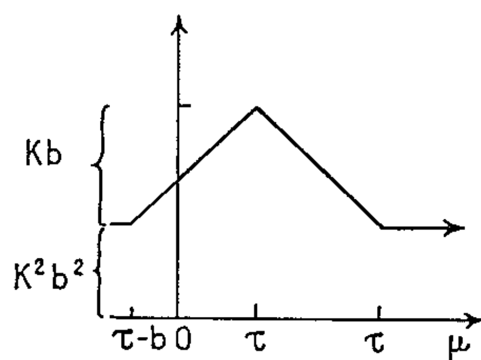


Fig. 2.

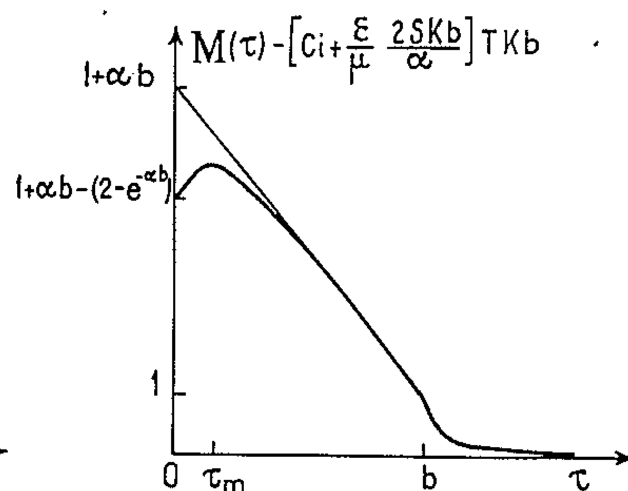


Fig. 3.

Si l'on néglige les phénomènes d'accumulation, M_i, M et M_0 sont les comptages correspondant à la source interne, à la valeur moyenne due à la source excitatrice et leur somme. Pour un calcul d'erreur, et des réactivités assez basses, nous pourrons écrire

$$\mathrm{M}_i=\left(\frac{\varepsilon}{\mu}\,\frac{\mathrm{S}_i}{\alpha}\right)\mathrm{T}\,\frac{\rho-\beta}{\rho}\simeq\left(\frac{\varepsilon}{\mu}\,\frac{\mathrm{S}_i}{\alpha}\right)\mathrm{T},$$

$$\mathrm{M}\,\#\left(\frac{\varepsilon}{\mu}\,\frac{2\mathrm{SK}b}{\alpha}\right)\mathrm{T}\,\frac{\rho-\beta}{\rho}\simeq\left(\frac{\varepsilon}{\mu}\,\frac{2\mathrm{SK}b}{\alpha}\right)\mathrm{T}.$$

Si nous admettons que les comptages sont purement poissoniens et si nous négligeons les erreurs dues au temps d'intégration fini, l'erreur statistique relative pour $\mathrm{M}(\tau)$ s'écrit :

$$\mathrm{R}=\frac{\sqrt{\mathrm{M}_0(\mathrm{K}b)^2+\mathrm{M}\left(\dfrac{2}{b\alpha}\right)^2[\mathrm{ch}(\alpha b)-1]^2e^{-2\alpha\tau}}}{\mathrm{M}\left(\dfrac{2}{b\alpha}\right)[\mathrm{ch}(\alpha b)-1]\,e^{-\alpha\tau}}.$$

Si la source interne est très importante par rapport à la source excitatrice, nous aurons pour le début de la première constante de temps $(\tau\sim b)$:

$$\mathrm{R}\simeq\frac{b\alpha}{\left(\dfrac{2\mathrm{S}}{\mathrm{S}_i}\right)2[\mathrm{ch}(\alpha b)-1]\,e^{-\alpha b}}\sqrt{\frac{1}{\mathrm{M}_0}}.$$

Toutefois dans le cas d'un taux de comptage important, ces formules d'erreur doivent être considérées avec prudence. Nous savons en effet que l'erreur due au comptage non poissonien peut devenir prépondérante [(1), (2)].

5. Dans le présent paragraphe nous nous intéressons maintenant au cas $\tau < b$. Nous nous trouvons donc pour l'intégration dans le cas de la figure 2. Le calcul donne alors

$$M(0 < \tau < b) - \left[c_i + \frac{\varepsilon . 2SKb}{\mu\alpha}\right] TKb \pm \left\{\left(\frac{\varepsilon}{\mu}\right)\left(\frac{2SKb}{\alpha}\right)(T)\left(\frac{1}{b\alpha}\right)\right\} \times \{1 + \alpha(b-\tau) - (2 - e^{-\alpha b})\, e^{-\alpha\tau}\}.$$

La figure 3 résume cette situation.

Par suite, en supposant les comptages poissoniens avec les mêmes restrictions que dans le paragraphe précédent, nous avons

$$R = \frac{\sqrt{M_0(Kb)^2 + M\left(\frac{1}{b\alpha}\right)^2 \{1 + \alpha(b-\tau) - (2 - e^{-\alpha b})\, e^{-\alpha\tau}\}^2}}{M\left(\frac{1}{b\alpha}\right)\{1 + \alpha(b-\tau) - (2 - e^{-\alpha b})\, e^{-\alpha\tau}\}}.$$

6. Nous cherchons maintenant à minimiser l'erreur en fonction de l'impulsion. Le calcul exact pour R étant fastidieux nous allons nous contenter de rechercher le maximum d'amplitude utile. Le calcul sera donc particulièrement valable dans le cas d'une source interne forte. Nous supposerons le cycle utile moyen Kb constant, mais d'autres méthodes de travail sont possibles.

a. Dans le cas $\tau > b$, nous allons donc chercher un maximum pour $\tau \sim b$ pour

$$y = \frac{1}{b\alpha}[\operatorname{ch}(\alpha b) - 1]\, e^{-\alpha b}.$$

Ce maximum a lieu pour

$$(1 + \alpha b) = \operatorname{ch}(\alpha b) + (\alpha b)\, e^{-\alpha b}.$$

Une résolution graphique donne approximativement : $\alpha b \sim 1,25$.

Une telle relation semble techniquement possible sur une grande gamme. Nous trouvons alors

$$R_m \sim \frac{1}{(0,406)\left(\frac{2S}{S_i}\right)}\sqrt{\frac{1}{\bar{c}T}},$$

$\bar{c}$ étant le taux de comptage moyen et T la durée de l'expérience.

b. Dans le cas $\tau < b$, nous allons maintenant faire la même recherche pour

$$y = \frac{1}{b\alpha}\{1 + \alpha(b-\tau) - (2 - e^{-\alpha b})\, e^{-\alpha\tau}\}.$$

Il existe un maximum qui a lieu pour

$$\tau_m = \frac{1}{\alpha} \operatorname{Log}(2 - e^{-\alpha b}) < b.$$

Pour $\alpha b \sim \infty$, $\tau_M \sim 0{,}69/\alpha$; $\alpha b \sim 1{,}25$, $\tau_M \sim 0{,}54/\alpha$; $\alpha b = 0$, $\tau_M = 0$. Ce maximum est égal à la quantité

$$y_m = \frac{1}{b\alpha}[b\alpha - \operatorname{Log}(2 - e^{-\alpha b})]$$

qui est nulle pour $\alpha b = 0$.

Mais, contrairement au cas précédent, il n'y a pas de maximum borné en fonction de αb. Nous avons intérêt à prendre des impulsions les plus larges possibles à cycle utile constant et hauteur constante, si la technique le permet.

Nous déterminerons l'antiréactivité à partir du maximum à l'intérieur de b (*fig.* 3). Nous aurons pour un fort taux de comptage :

$$R_M \sim \frac{1}{\left(\frac{2S}{S_0}\right)\left(\frac{1}{b\alpha}\right)[b\alpha - \operatorname{Log}(2 - e^{-\alpha b})]}\sqrt{\frac{1}{c T}}.$$

Toutefois les phénomènes de thermalisation et de modes spatiaux perturbent peut-être cette méthode, étant donné les valeurs de τ qui correspondent au maximum. En ce cas il faudrait par exemple se baser sur l'extrapolation de la droite $\alpha(b - \tau) + 1$ et son point d'intersection d'ordonnée $1 + \alpha b$. Une méthode peut-être intéressante serait d'intégrer le comptage à l'intérieur de la fonction d'intercorrélation.

7. Dans le cas où la réponse impulsionnelle $h(u)$ ne peut se réduire à une seule exponentielle $e^{-\alpha u}$, la théorie indiquée doit être modifiée. L'élimination des exponentielles indésirables pourrait s'effectuer par combinaison linéaire avec les dérivées ou bien alors par la méthode de Wiener-Hopf, qu'on pourrait appliquer pour obtenir une excitation optimale.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) VALAT et STERN, *Rapport C. E. A.*, n° 2.229.

(2) STERN, BLAQUIÈRE et VALAT, *Reactor Science and Technology*, 16, 1962, p. 499-508.

ACCÉLÉRATEURS DE PARTICULES. — *Source d'ions « duoplasmatron » de 150 mA pulsés à la microseconde.* Note (*) de MM. **Jean-Loup Belmont** et **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons été amenés à étudier une source « duoplasmatron » (1) pour obtenir des impulsions jusqu'à 150 mA d'ions pendant 1 μs. Avec une récurrence de 2 260 par seconde, le courant moyen atteint 400 μA, alors que la consommation d'hydrogène est d'environ 4 cm³/h à la pression atmosphérique.

1. Principe de la pulsation. — Nous avons établi l'analogie entre le duoplasmatron et le thyratron à hydrogène qui permet facilement des impulsions de 1 μs. Le principe de pulsation a été le même : uniquement par la décharge d'une ligne artificielle dans la source d'ions, ce qui permet d'éliminer le fond continu d'ions que donnent certaines sources pulsées. Cette décharge est commandée par le cône magnétique intermédiaire du duoplasmatron qui ici joue aussi le rôle de grille. Les quelques difficultés rencontrées viennent de ce que, d'une part, l'arc d'une impédance d'environ 20 Ω doit être accordé à la ligne à décharge dont l'impédance varie comme $\sqrt{L/C}$ [on ajuste exactement celles-ci par le chauffage du filament (1)]; d'autre part, le temps de décharge est proportionnel à $\sqrt{LC}$ et comme le claquage interne limite la tension, l'énergie transmissible à l'arc se trouve limitée également.

2. Construction. — Nous avons été amenés au montage suivant, en tenant compte, soit des diverses publications, soit d'essais particuliers.

La cathode est un filament à oxydes de 3 cm² par face qui supporte des pointes de plus de 100 A. C'est l'origine des potentiels du duoplasmatron.

Le cône intermédiaire a l'extrémité de son canal réduite à un diamètre de 3 mm séparant mieux les espaces de l'anode et de la cathode.

L'anode qui est aussi un pôle magnétique a ses fonctions séparées; l'arc tombe sur une pièce de cuivre refroidie, percée à un diamètre de 0,4 résistant bien à l'arc, répondant à la technique connue de l'usinage par étincelles. Une pièce fermant le circuit magnétique est appliquée contre le cuivre, percée sur 0,4 mm d'un trou de 0,9 et comportant un évidement de 3 mm de diamètre sur 3,5 mm permettant l'expansion du plasma devant l'extraction. Des essais de pompage différentiel entre ces deux pièces n'ont pas donné une amélioration du vide utile.

L'extracteur est à la masse, la cathode du duoplasmatron est à la haute tension.

La cible est constituée d'un cylindre de Faraday, situé 20 mm en dessous de l'anode. Elle est autopiégée par une résistance d'environ 2 000 Ω servant aussi aux mesures des courants.

3. Fonctionnement. — La capacité de 30 nF de la ligne à trois éléments étant chargée en 0,4 ms par une self et par une diode entre 400 et 800 V, et le cône-grille étant polarisé à une tension négative inférieure à — 80 V (ce minimum est fonction du champ magnétique), une tension d'impulsion de 120 V pendant au moins 2 μs est envoyée sur le cône. 1,5 μs après le début de l'impulsion de commande, la décharge apparaît avec un front de montée de 10^{-7} s, avec quelques oscillations, mais à une allure générale très carrée. Cependant, nous supprimerons plus facilement la fin de l'impulsion sur cible en ayant une légère oscillation de la décharge. Cela permet un balayage plus rapide des ions de l'arc. Nous obtenons un courant d'impulsion sur cible dont le maximum est donné par $I = 3{,}7\,U$; U étant la tension d'extraction en kilovolts, $10 \leq U \leq 39$ et I étant en milliampères. A mi-hauteur, l'impulsion est de 1 μs. Le courant moyen correspondant est de 3,5/1 000 du courant moyen. Pour une puissance moyenne d'arc de 14 W, nous avons

$$I_{\text{moyen (cible)}} = \frac{U}{100} \quad \text{pour} \quad U \leq 28\,\text{kV}$$

et

$$I_{\text{moyen (cible)}} = 0{,}280\,\text{mA} \quad \text{pour} \quad U > 28\,\text{kV}.$$

4. Fonctionnement non pulsé. — Ce montage nous fournit un courant continu focalisé sur cible de 3 mA avec un courant d'arc de 3 A avec un champ magnétique moyen de 3 000 gauss dans l'entrefer et une tension d'extraction de 8 kV.

Notons aussi au passage que nous avons extrait 40 mA continu en modifiant la forme de la source : la partie en acier de l'anode est isolée et placée à 1,5 mm du trou d'extraction de l'anode en cuivre, son potentiel flottant se situant autour de 76 V pour 4 A sous 100 V d'arc. Cette configuration des électrodes rappellerait la structure de la source Penning.

5. Remarques. — Ces expériences nous ont conduits à construire un nouveau duoplasmatron ayant les améliorations suivantes :

— nous avons changé la forme coaxiale du bobinage par une carcasse d'électroaimant en forme de U. En effet, le cône pulsé doit avoir une capacité minimale et le champ B doit être d'au moins 4 000 gauss pour avoir une bonne stabilité des décharges. Par ailleurs, nous avions constaté que la variation de flux $d\varphi/dr$ est constante sous toute la surface du cône, amenant une faible réluctance aux fuites magnétiques et créant facilement des saturations;

— nous avons utilisé moins de joints et le cuivre de l'anode est remplacé par une feuille d'or sertie par un anneau de refroidissement, ce qui doit

permettre de diminuer la pression et la durée de l'impulsion d'ions (la pression n'est pas critique pour le courant cible; elle est plus petite en régime pulsé qu'en régime continu).

Notons que des dégazages et des fuites ajoutaient près de 1 cm^3 de gaz aux 4 cm^3/h de H_2, rendant provisoires les résultats ici exposés.

— Le faisceau de 100 mA a été focalisé pour pouvoir être accéléré.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) R. W. ALLISON, *Rev. Sc. Instr.*, 32, n° 12, 1961, p. 1331.

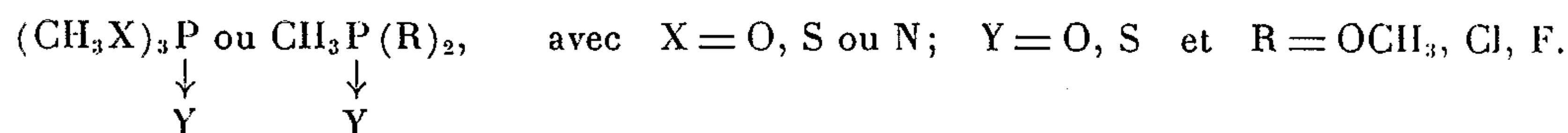
(Laboratoires Accélérateurs et Physique nucléaire, Université et Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par Résonance Magnétique Nucléaire de l'effet de la dilution, dans des solvants non polaires, de composés organophosphorés : Variations de l'effet de couplage* $J_{H...P}$. Note (*) de Mlles **Gabrielle Martin** et **Antoinette Besnard**, transmise par M. Jean Lecomte.

Étude de l'effet de la dilution dans des solvants non polaires ($CHCl_3$, CCl_4, C_6H_{12}) sur la raie de Résonance Magnétique Nucléaire (R. M. N.), de protons de divers composés organophosphorés des types $(CH_3X)_3P \rightarrow Y$ ou $CH_3P(R)_2$ (↓ Y). L'effet de la dilution se traduit non seulement par des variations du déplacement chimique δ, *mais aussi par des variations de l'effet de couplage spin-spin* $J_{H...P}$.

Après avoir examiné précédemment [(1), (2), (3)] de nombreux composés organophosphorés *à l'état pur*, nous étudions ici (60 MHz, Varian A 60) la Résonance Magnétique Nucléaire des protons de CH_3 de ces mêmes composés *en solution de concentration molaire inférieure à 1 %*.

Les molécules organophosphorées appartiennent au type :



Les solvants non polaires sont le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane. Nous avons étudié l'effet de cette dilution :

1° sur le déplacement chimique δ;

2° sur l'effet J de couplage spin-spin P...H.

Nous désignerons par $\Delta\delta$ la différence des déplacements chimiques entre composé pur et composé dilué : seuls les dérivés chlorés donnent des valeurs de $\Delta\delta$ élevées, pouvant atteindre $0{,}6.10^{-6}$.

Outre cet effet $\Delta\delta$ bien connu, nous avons pu observer des *perturbations de l'effet* $J_{P...H}$ *de couplage spin-spin entre les protons et le noyau phosphoré.* Les perturbations restent faibles mais non négligeables, puisqu'elles peuvent atteindre jusqu'à 8 % de l'effet J du composé à l'état pur.

La figure 1 sélectionne, parmi les divers composés que nous avons examinés, les modifications des spectres des molécules les plus simples, notamment des molécules dichlorées, les plus sensibles à l'influence des solvants.

1. *Influence de la nature du solvant.* — Pour un même soluté, le déplacement chimique δ va vers les champs forts dans l'ordre : $CHCl_3$, CCl_4, C_6H_{12}. C'est également dans le même ordre que croît la variation de l'effet J.

Le cyclohexane produit les $\Delta\delta$ et les ΔJ les plus élevés.

2. *Variations de* $\Delta\delta$ *et de* ΔJ *dans le cyclohexane, avec la nature du composé* CH_3XP *ou* CH_3P. — Nous avons examiné *les protons de* CH_3XP (où $X = O$, S, N) dans les molécules $CH_3SP(\rightarrow O)Cl_2$ [6], $(CH_3)_2NP(\rightarrow O)Cl_2$, $CH_3OP(\rightarrow O)Cl_2$ (*fig.* 1 : n°s 4, 5, 6). Les valeurs de $\Delta\delta$ augmentent dans

Fig. 1

← 0 T.M.S. int. — 1 — 2 — 3 — 4 → δ p.p.m.

Composé	Milieu	δ	J
① $(CH_3S)_3P\rightarrow O$	pur	δm = 2,43	15,6
	dans C_6H_{12}	2,31	15,25
② $[(CH_3)_2N]_3P\rightarrow O$	pur	δm = 2,60	9,25
	dans C_6H_{12}	2,56	9,25
③ $(CH_3O)_3P\rightarrow O$	pur	δm = 3,73	11
	dans C_6H_{12}	3,60	11
④ $CH_3SP(\rightarrow O)Cl_2$	pur	δm = 2,70	23,5
	dans $CHCl_3$	2,68	23,05
	dans CCl_4	2,67	22,15
	dans C_6H_{12}	2,52	21,8
⑤ $(CH_3)_2NP(\rightarrow O)Cl_2$	pur	δm = 2,88	15,9
	dans $CHCl_3$	2,88	15,5
	dans CCl_4	2,86	15,3
	dans C_6H_{12}	2,76	15,15
⑥ $CH_3OP(\rightarrow O)Cl_2$	pur	δm = 4,07	17,05
	dans $CHCl_3$	4,08	16,7
	dans C_6H_{12}	δm = 3,51	16,1
⑦ $CH_3P(\rightarrow O)Cl_2$	pur	δm = 2,61	16,25
	dans $CHCl_3$	2,56	16,35
	dans CCl_4	2,50	16,5
	dans C_6H_{12}	2,27	16,75
⑧ $CH_3P(\rightarrow S)Cl_2$	pur	δm = 2,86	14,25
	dans $CHCl_3$	2,82	14,55
	dans C_6H_{12}	2,24	14,8
⑨ $CH_3P(\rightarrow O)F_2$	pur	δm = 1,95	19,6
	dans la pyridine		19,6

l'ordre : CH_3NP, CH_3SP, CH_3OP, alors que, pour ΔJ, l'ordre est : CH_3NP, CH_3OP, CH_3SP. C'est pour le composé CH_3SPCl_2 que la pertur-



O

bation de l'effet J apparaît la plus grande : 1,7 Hz pour J = 23,5 Hz.

Pour *les protons de* CH_3P, $\Delta\delta$ est plus grand que pour CH_3XP. C'est pour CH_3PCl_2, que s'observe le $\Delta\delta$ le plus élevé : $\Delta\delta = 0{,}64.10^{-6}$



S

(*fig.* 1 : n° 8).

D'autre part, J augmente dans le cas des radicaux CH_3P, tandis qu'il diminue pour les radicaux CH_3XP. Rappelons que nous avons fait des observations analogues lors de l'étude des composés à l'état pur ([2]).

Nous tenons à souligner cette influence de la dilution sur l'effet J. De telles variations avaient déjà été observées pour des composés organiques ([4]), et attribuées à des modifications des angles de liaison. D'autre part, Patton ([5]) avait aussi montré des variations du couplage P-H par dilution dans des solvants organiques de phosphites secondaires.

Dans le cas des molécules organophosphorées dichlorées, la présence de Cl entraîne une plus grande polarisabilité de la molécule. C'est à ce fait que serait liée l'action du solvant qui modifie le milieu externe.

3. Le cas n° 9 de la figure 1 représente un exemple extrême, où *le couplage entre le fluor et le proton* dans la molécule CH_3PF_2 *disparaît par*



O

ionisation de la liaison P-F *dans la pyridine.*

Ces effets, notés pour les dérivés dihalogénés, se retrouvent, mais très affaiblis, pour les molécules alcoylées comme : $(CH_3S)_3P(O)$ ([6]); $[(CH_3)_2N]_3P(O)$; $(CH_3O)_3P(O)$ (*fig.* 1 : nos 1, 2, 3). Les variations $\Delta\delta$ sont de l'ordre de $0{,}1.10^{-6}$ et les variations ΔJ n'apparaissent pratiquement pas décelables (sauf pour les molécules soufrées).

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) G. Martin et G. Mavel, *Comptes rendus*, 253, 1951, p. 644.

(2) G. Mavel et G. Martin, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 762.

(3) G. Martin et G. Mavel, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2095.

(4) E. B. Whipple, J. H. Goldstein et G. R. Mc Clure, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3811.

(5) H. W. Patton, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 1105.

(6) Produits préparés par M. Thuong, Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par microanalyse thermique différentielle de deux phases solides de gallium instables à la pression atmosphérique.* Note (*) de MM. **Louis Bosio** et **André Defrain**, présentée par M. Jean Wyart.

On décrit un dispositif de microanalyse thermique différentielle pour l'étude de la cristallisation de gouttelettes métalliques de quelques microgrammes; cette méthode permet de montrer que le gallium se solidifie le plus souvent en la forme métastable Ga II mais également en une autre phase instable dont le point de fusion est voisin de — 36°C.

Il existe plusieurs méthodes d'étude de la cristallisation des gouttes liquides. Parmi celles-ci, nous citerons la méthode dilatométrique ([1]) qui permet une étude statistique de la cristallisation puisque plusieurs milliers de gouttes sont contenues dans le réservoir du dispositif de mesure. Cependant, nous avons constaté ([2]) que pour les substances se solidifiant avec une augmentation de volume — comme le gallium ou le bismuth — les chocs mécaniques dus à la solidification d'une des gouttes perturbent la surfusion des gouttes voisines. Dans ces conditions, il est préférable d'étudier la cristallisation des gouttes prises séparément. La méthode optique ([3]) qui consiste à observer au microscope la solidification d'une gouttelette ne permet pas toujours de déceler des phases métastables intermédiaires. C'est pourquoi nous avons préféré une méthode d'analyse thermique différentielle où une seule goutte est placée sur l'une des soudures d'un couple différentiel.

Plusieurs dispositifs de microanalyse thermique ont été proposés [([4]), ([5])] mais chacun d'eux est adapté au phénomène particulier que les auteurs étudient. On décrit ici un dispositif permettant l'étude de la cristallisation dans la gamme des températures comprises entre — 150 et + 450°C. Le schéma de principe est donné sur la figure 1. Nous avons utilisé des couples cuivre-constantan, les fils *a*, *b* et *c* ayant un diamètre de 15/100 de millimètre et les soudures A et B un diamètre minimal de 0,2 mm.

Un galvanomètre enregistreur, branché aux bornes 1 et 2 indique la différence de température entre A et B. Relié aux bornes 2 et 3, un millivoltmètre permet de repérer la température de la soudure B. La goutte métallique est disposée sur la soudure B, la soudure A servant de référence. Afin d'éviter, en l'absence de phénomène thermique dû à un changement de phase de l'échantillon métallique, une différence de température entre les soudures A et B, celles-ci sont logées dans deux cavités C_1 et C_2 ménagées dans un cylindre de laiton, muni d'un couvercle E (*fig.* 2 *a*). Malgré la dissymétrie apparente du montage (*fig.* 1), introduite par le fil de constantan *c*, la différence de température entre les deux soudures reste inférieure à 0,1°C; de plus, ce déséquilibre thermique éven-

tuel variant continûment, les changements de phase brutaux ne sont en aucun cas masqués par cette dérive parasite. Les températures de cristallisation de la goutte métallique sont déterminées avec une précision de ± 0,05°C, celles des fusions à ± 0,3°C.

Pour l'étude du gallium, les soudures A et B ainsi que les cavités C_1 et C_2 sont tapissées d'un film de polyéthylène; dans le cas du bismuth (6), les soudures sont maintenues au centre des cavités C_1 et C_2 par deux anneaux d'alumine, la goutte métallique étant alors disposée dans une ampoule de pyrex. A l'aide de ce dispositif, des quantités de chaleur de l'ordre de 20 μcal peuvent être détectées et ainsi l'étude de la cristallisation de gouttelettes d'un diamètre voisin de 100 μm est possible.

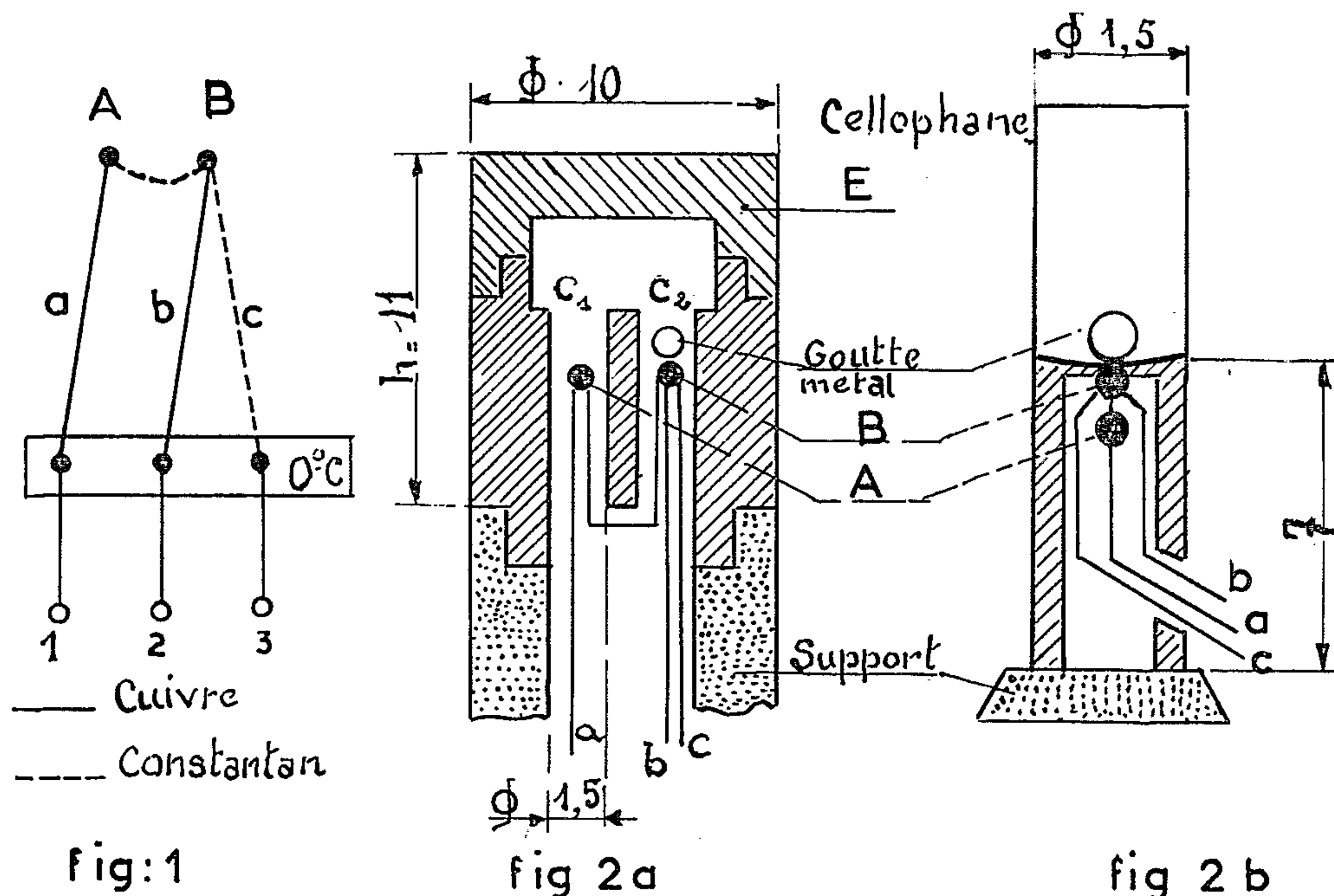


fig: 1 fig 2a fig 2 b

Un résultat intéressant a été obtenu avec des gouttes de gallium provenant de l'émulsion d'une masse métallique dans une solution alcoolique saturée d'oléate de sodium. En général, les gouttes d'un diamètre supérieur à 300 μm se solidifient entre — 65 et — 105°C en la forme métastable [point de fusion à — 16,3°C (7)] qui correspond à la phase Ga II, stable à hautes pressions. Cependant, nous avons remarqué, pour les gouttelettes de faible diamètre et moins souvent pour les gouttes ayant un diamètre de l'ordre de 600 μm, l'existence d'un pic de fusion vers — 36°C (la chaleur latente de fusion mise en jeu étant légèrement inférieure à celle de la forme Ga II). Des diagrammes de rayons X confirment l'existence d'une phase solide fondant à — 35,6 ± 0,3°C. La figure 2 *b* montre le dispositif de microanalyse différentielle adapté à l'étude aux rayons X : les soudures A et B des couples sont logées dans un tube de polyéthylène

qui sert de porte-échantillon; le refroidissement de l'enceinte se fait par un jet d'azote gazeux; la goutte métallique est protégée par un manchon de cellophane.

Le gallium utilisé étant de très haute pureté ([8]), ces résultats peuvent être difficilement interprétés par la formation d'un eutectique instable à —35,6°C entre la forme Ga II et une autre substance; de plus, les mêmes phénomènes thermiques ont été obtenus avec des échantillons de gallium d'une autre origine et avec des agents émulsifiants de natures différentes. On peut donc admettre l'exixtence d'une troisième phase solide de gallium, fondant vers — 36°C et qui est instable à la pression atmosphérique. Récemment une étude du gallium à haute pression a été effectuée ([9]). L'existence d'une nouvelle phase : Ga III est établie (point triple : T = 45°C; P = 30 kbar). Si l'extrapolation linéaire de la courbe d'équilibre Ga III-liquide est permise, elle révèle l'existence à la pression atmosphérique d'une phase solide métastable de gallium fondant vers —37,5°C. Il est tentant d'identifier au gallium III la phase métastable dont nous avons établi l'existence ([2]).

(*) Séance du 17 juillet 1963.

([1]) B. Vonnegut, *J. Colloid. Sc.*, 3, 1948, p. 563.
([2]) L. Bosio, A. Defrain et I. Epelboin, *J. Phys. Rad.*, 23, n° 10, 1962, p. 876.
([3]) D. Turnbull et R. E. Cech, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 804.
([4]) C. Mazières, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2990.
([5]) G. Le Floch, S. Le Montagner et M. Rousselot, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 959.
([6]) J. F. Stuyck-Taillandier, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.
([7]) A. Defrain, *Thèse*, éditions *Métaux et Corrosion*, Paris, 1960.
([8]) Il est dû à M. P. de la Bretèque, de la Société française pour l'Industrie de l'Aluminium.
([9]) A. Jayaraman, W. Klement, R. C. Newton et G. C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 7.

(*C. N. R. S., Laboratoire de Physique, Sorbonne*
et *Laboratoire de Chimie Physique, E. S. P. C.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structures cellulosiques en Microscopie électronique.* Note (*) de Mme **Nicole Badarany**, transmise par M. Louis Néel.

Au cours d'études morphologiques de la paroi de très jeunes trachéides de *Sequoia Sempervirens*, nous avons mis en évidence des structures cellulosiques issues de la masse de la membrane secondaire.

L'organisatoin de la cellulose native a fait l'objet de nombreux travaux. Nous citons en particulier :

— K. H. Meyer et L. Misch (1937) (1) par l'étude de la diffraction aux rayons X montrent la cristallinité de la cellulose et l'encombrement de son élément-unité par un schéma classique;

— B. C. Ränby (1952) (2) par des études de diffraction aux rayons X et des dégradations chimiques, avec observation au microscope électronique, a montré l'existence d'un fragment-unité : le cordon micellaire;

— M. Oberling et J. Méring (1957) (3) considèrent les micelles comme des zones où les chaînes cellulosiques sont parallèles et qui sont séparées par des zones désordonnées plus aptes à fixer les colorants par liaison hydrogène.

Les images microscopiques électroniques que nous apportons ici montreraient l'arrangement macromoléculaire de la cellulose native.

Matériel et méthodes. — L'extrémité sous-jacente aux bourgeons automnales de *Sequoia Sempervirens* furent inclus au $KMnO_4$ 2,5 %, non tamponné à 0° pendant 48 h. L'inclusion fut faite suivant les techniques classiques au N-butylméthacrylate.

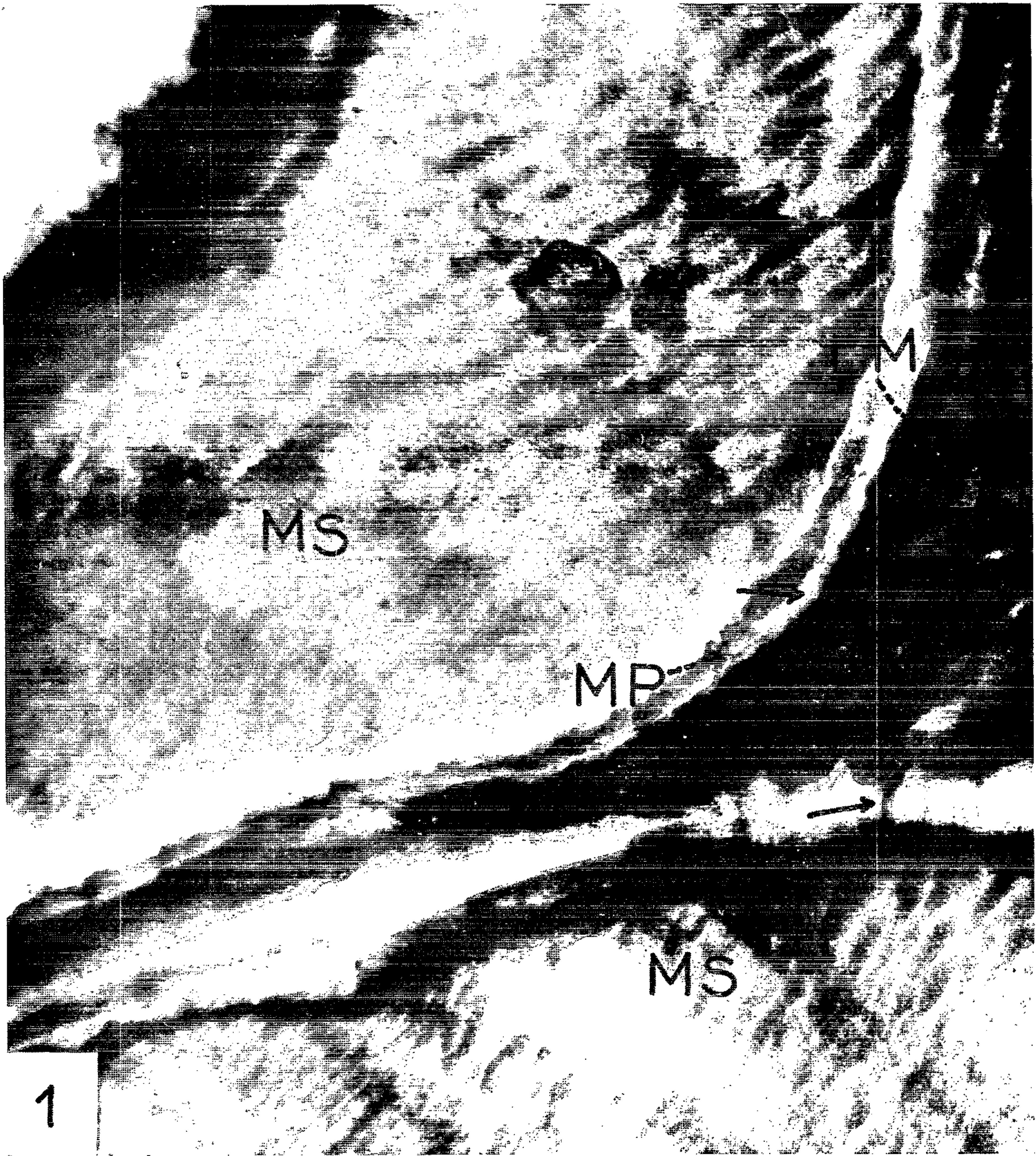
Les coupes recueillies sur grille avec Formas furent recouvertes d'une membrane de carbone (observation au microscope O. P. L.). Étant donné la structure macromoléculaire dont l'aspect avait une certaine périodicité, nous avons été amené à faire des séries focales. Nous avons sélectionné les clichés ayant une légère défocalisation, seuls lisibles. L'exposition, assez longue pour une série focale de l'objet sous le faisceau, finit par léser les structures.

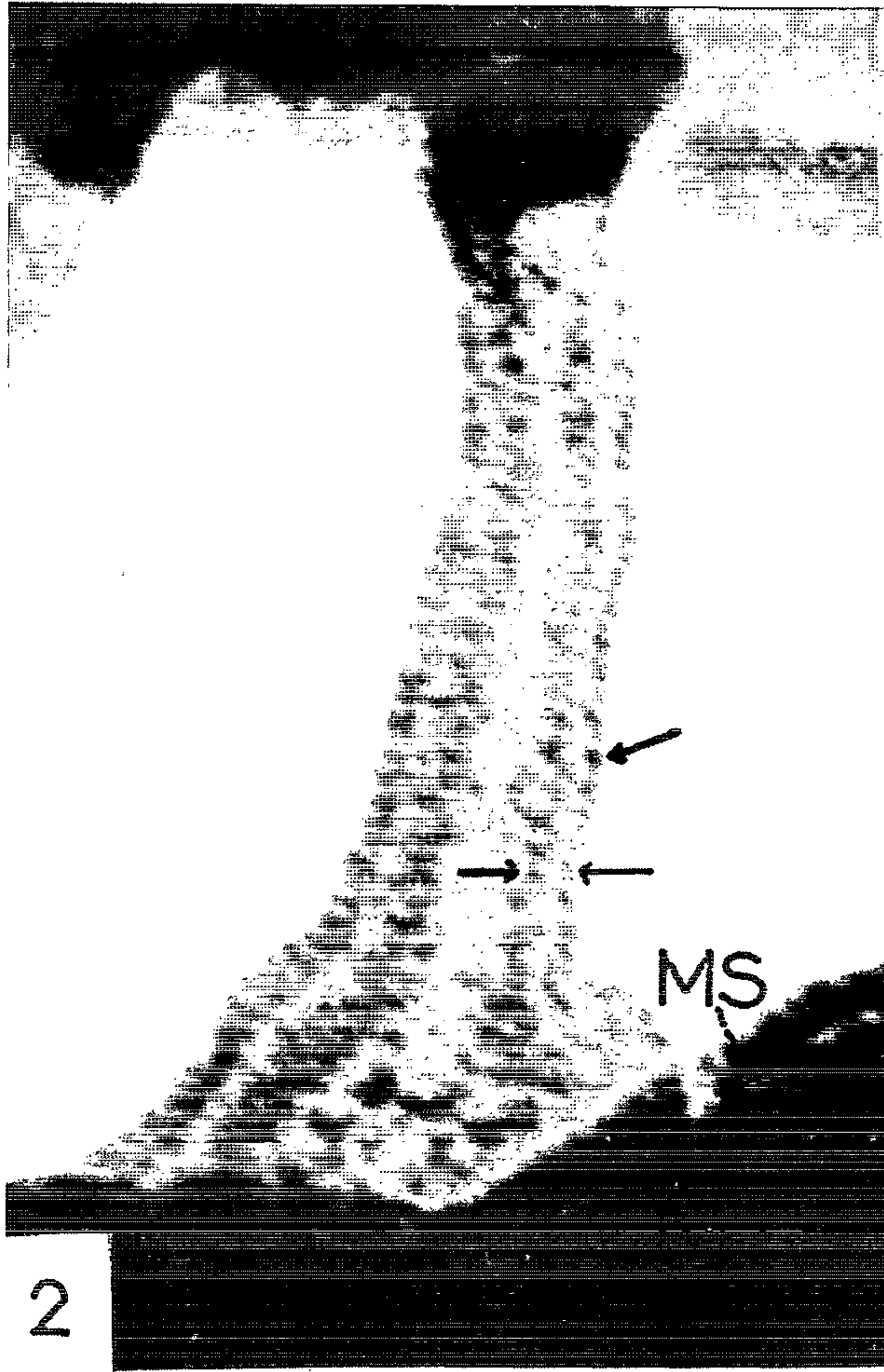
Au cours de l'ultramicrotomie, les différents tissus se sont légèrement décollés, ce qui a permis de voir un fin réseau (*fig.* 1) en provenance de la membrane secondaire s'enfonçant dans la lamelle moyenne ou la membrane superficielle du côté cytoplasmique. Ces formations sont aussi visibles quand il y a eu déchirement de la membrane secondaire elle-même.

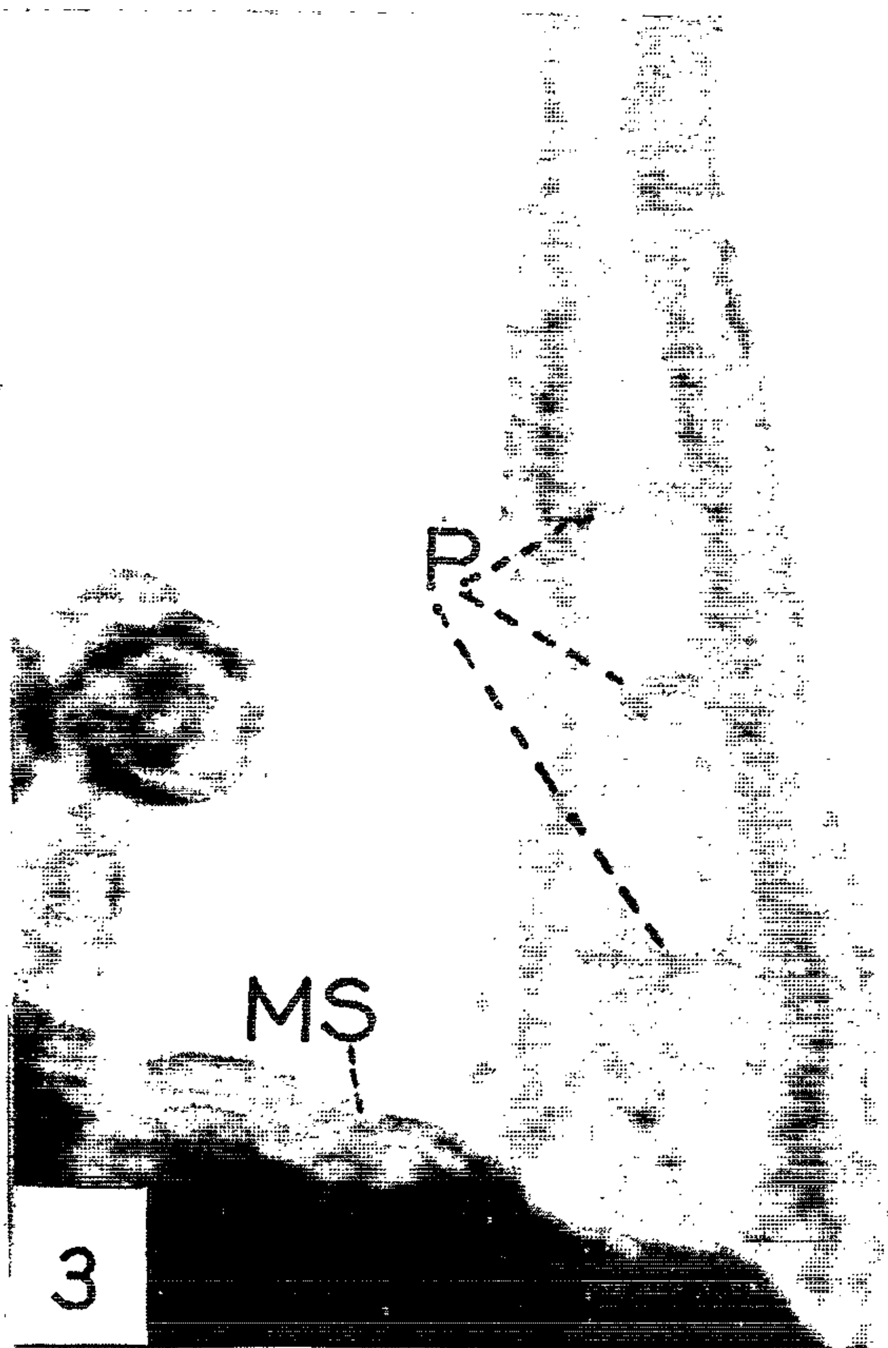
Une de ces formations (*fig.* 2) se présente comme une boucle limitée par un cordon. La hauteur est variable, mais n'excède jamais 1500 Å avec une largeur de 2 à 300 Å. L'épaisseur du cordon est de 70 à 80 Å, on y distingue des ponctuations plus denses de diamètre moyen, environ 10 Å qui sont disposées et reliées de telle sorte qu'elles forment une spirale.

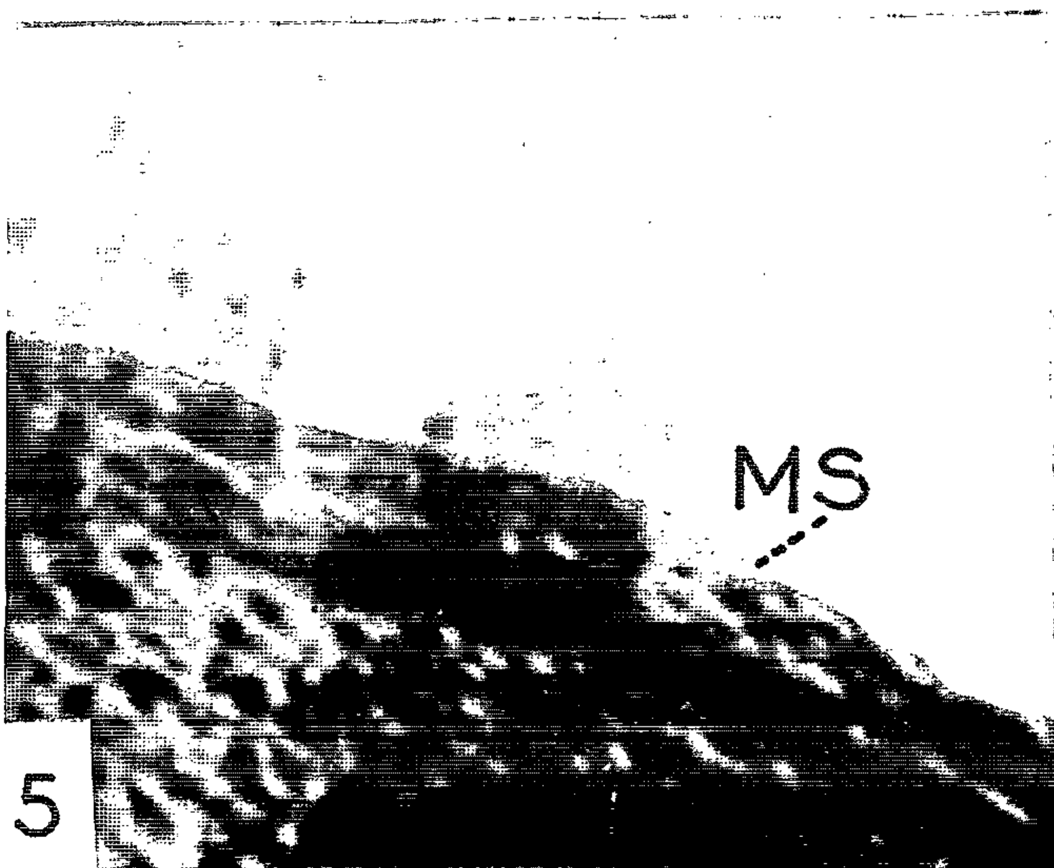
Explication des figures.

Fig. 1. — Vue d'ensemble. Entre la lamelle moyenne (L. M.) et la membrane secondaire (M. S.) réseau de cordons (flèches) qui passent à travers la membrane primaire (M. P.). (G × 30 000 environ.)


M
MS
MP
MS
1


MS
2


P
MS
3


MS
5


4

Fig. 2. — Boucle. L'épaisseur du cordon limitant est de 75 Å environ (entre deux flèches). On distingue nettement une ébauche de spirale dont l'élément aurait environ 10 Å (flèche). [G × 800 000 environ (+).]

Fig. 3. — Ponts reliant les deux cordons de la boucle (P). [G × 800 000 environ (+).]

Fig. 4. — Deux extrémités terminales démontrant que la boucle est entièrement dans l'épaisseur de la coupe. [G × 800 000 environ (+).]

Fig. 5. — A la surface de la membrane secondaire, on trouve toujours deux ou trois cordons parallèles, dont semblent dériver les boucles. En dessous, aucune structure décelable. [G × 800 000 environ (+).]

Les deux côtés des boucles sont reliés par des ponts espacés assez régulièrement, de 2 à 300 Å (*fig.* 3). Quand elles sont coudées, la projection en couronne de leur extrémité prouve qu'il s'agit bien d'une spirale (*fig.* 3 et 4).

Nous les considérons comme des boucles, car on trouve à leur base des cordons analogues, parallèles à la membrane secondaire, ressortant sur la masse sous-jacente non ordonnée (*fig.* 5).

Le permanganate de potassium s'est révélé un bon fixateur et agent de contraste pour la membrane végétale et l'étude de la cellulose. Étant donné la dilution et la température de fixation, il ne peut y avoir eu oxydation et coupure du cycle glucose. Il y a donc eu une précipitation du MnO_2 et son adsorption, sans doute au niveau des radicaux — OH. Nous pouvons considérer que le manganèse nous dessinera l'emplacement des chaînes cellulosiques.

Il est admis depuis 1920 par étude de diagramme de rayons X que la dimension des cristallites est de 60 Å de large, ce qui correspond à la largeur des cordons que nous avons observés. Nous voyons donc ici en bordure de la membrane secondaire les cordons micellaires facilement isolés par les méthodes chimiques.

Le diagramme de rayons X pour la fibre de cellulose est assimilé à un diagramme de cristal tournant. Le schéma établi par K. H. Meyer et L. Misch (1937) [1] donnant l'unité de structure dans les régions cristallines, avec les paramètres :

$$a = 8.35\ \text{Å}; \qquad b = 10,3\ \text{Å}; \qquad c = 7.9\ \text{Å}$$

et le schéma donné par Frey Wissling (1949) de la micelle comprenant trois chaînes cellulosiques parallèles, amenèrent l'hypothèse d'une orientation différente des micelles, les unes par rapport aux autres.

Les ponctuations denses de 10 Å environ ont le même ordre de grandeur que l'unité de structure Meyer et Misch. Il y aurait donc un enroulement hélicoïdal des trois chaînes cellulosiques d'un diamètre de 60 Å, avec des désordres correspondant au niveau des ponts qui sont distants de 2 à 300 Å. Entre chaque pont, nous avons un nombre de spires d'hélice sensiblement égal, nous en concluons qu'il s'agit des chaînes cellulosiques de 1 000 à 2 000 Å, ce qui confirme l'hypothèse qu'elles sont

faites d'unités comprenant des chaînes de D. P. de 100 à 200 environ. La nature des ponts peut être cellulosique lignifiée.

L'hélice formée par les trois chaînes cellulosiques n'est pas régulière, cela expliquerait les difficultés d'interprétation du diagramme de rayons X qui ne présente pas tout à fait les caractéristiques du diagramme de fibre avec enroulement hélicoïdal.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) K. H. Meyer et L. Misch, *Ber.*, 70 B, 1957, p. 266.

(2) G. B. Ranby, *Tappi*, 35, nº 2, 1952, p. 53.

(3) T. Petitpas, M. Oberlin et J. Méring, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 346.

(4) Ph. Hermans, *Physics and Chemistry of Cellulose fibres*, Elsevier's Polymer Series, New York, 1949.

(5) Th. Lieser, *Kurzes, Lehrbuch der Cellulose Chemie*, Gebruder Bourkaeger, Berlin, 1953.

(6) E. Treiber, *Die Chemie der Pflanzenzellwand*, Springer Verlag, Berlin, 1957.

(7) C. Tanford, *Physical Chemistry of macromelecules*, John Wiley and Sons, New York, 1961.

(*Laboratoires de l'École française de Papeterie, Grenoble.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le métastannate de potassium.* Note (*) de

MM. **Michel Tournoux** et **Antoine Hardy**, présentée par M. Paul Pascal.

Un métastannate inédit K_2SnO_3 a été préparé par diverses méthodes. Une étude sur monocristal montre que K_2SnO_3 cristallise dans le système orthorhombique, le groupe d'espace étant C_{2v}. La maille comporte quatre motifs K_2SnO_3; ses paramètres ont été déterminés : $a = 10,309$ Å, $b = 7,106$ Å, $c = 5,72$ Å.

Nous avons signalé dans une Note précédente la formation d'un orthostannate K_4SnO_4 par action d'un excès de nitrate de potassium sur l'oxyde stannique au-delà de 900°C. La dégradation thermique de K_4SnO_4 sous courant d'anhydride carbonique menait à un tétrastannate $K_2Sn_4O_9$ stable jusqu'à 660°C (1).

Lorsque cette dégradation est effectuée sous courant d'azote sec au-dessus de 800°C, l'orthostannate se dissocie avec départ de K_2O et formation d'une nouvelle phase. L'analyse chimique conjuguée avec une étude radiocristallographique montre que celle-ci est un métastannate K_2SnO_3. La réaction s'écrit



$$K_4SnO_4 \rightarrow K_2SnO_3 + K_2O\nearrow.$$

L'action à température supérieure à 900°C de KNO_3 sur SnO_2 en quantités telles que le rapport moléculaire KNO_3/SnO_2 soit compris entre 2 et 4 conduit d'ailleurs directement à un mélange de K_4SnO_4 et de K_2SnO_3, puis à K_2SnO_3 pur, lorsque l'expérience se prolonge suffisamment. Pour 6 g SnO_2 et $KNO_3/SnO_2 = 3$, K_2SnO_3 s'obtient après 15 h à 950°C et après 1 h à 1050°C.

Le métastannate peut s'obtenir par une troisième méthode : action à 1050°C du carbonate de potassium sur l'oxyde stannique :



$$SnO_2 + K_2CO_3 \rightarrow K_2SnO_3 + CO_2\nearrow.$$

Le mélange initial comporte un excès de K_2CO_3 de 80 % par rapport aux proportions stœchiométriques; cet excès se volatilise en cours de réaction. La durée de la chauffe est de 16 h pour 2 g SnO_2.

Obtenu par ce procédé K_2SnO_3, se présente sous forme d'une masse blanche contenant des aiguilles incolores. La dégradation thermique de l'orthostannate mène par contre à des aiguilles légèrement colorées, indice vraisemblable d'un défaut de stœchiométrie. Nous avons préparé des monocristaux de métastannate par dissolution de K_2SnO_3 dans le carbonate de potassium à 1100°C et évaporation du solvant.

L'étude cristallographique montre que K_2SnO_3 appartient au système orthorhombique. La méthode du cristal oscillant donne les paramètres :

$$a = 10,309 \pm 0,004 \text{ Å},$$
$$b = 7,106 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$c = 5,72 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

La densité mesurée au picnomètre est 3,89 ± 0,04; la densité théorique, correspondant à quatre motifs K_2SnO_3 par maille est 3,87.

TABLEAU I.

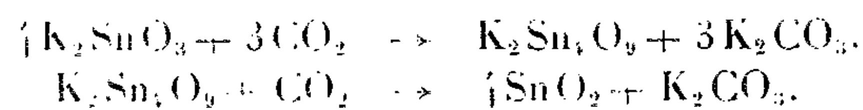
d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	hkl.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	hkl.
5,77	100	110	1,508	20	042
5,09	45	200	1,499	9	531 / 413
4,06	18	111	1,488	44	621 / 033
3,47	19	020	1,470	30	602 / 133
3,07	49	310	1,428	9	004 / 233
3,01	75	021	1,416	14	441 / 104
2,910	8	220	1,406	7	150 / 423
2,844	27	002	1,362	24	333 / 622
2,772	5	102	1,312	15	350
2,704	84	311	1,298	14	043 / 314
2,597	13	221	1,285	9	143 / 224 / 800 / 433 / 712
2,556	14	112 / 400	1,263	23	152 / 243
2,490	15	202	1,233	13	640 / 414
2,300	8	130	1,221	14	731
2,183	2	302	1,201	35	533 / 623
2,135	35	131	1,193	22	352
2,093	53	420 / 312	1,184	6	821 / 060
2,043	10	222	1,172	12	802 / 550
1,966	8	421 / 510	1,160	11	443 / 061 / 514 / 812
1,944	16	330			
1,907	13	402			
1,863	13	511			
1,842	61	331 / 013			
1,811	7	113			
1,777	17	040			
1,710	18	600			
1,694	6	041			
1,679	31	422 / 023 / 240 / 502			
1,622	20	313 / 512			
1,607	26	241 / 332			
1,596	7	223			

L'examen des rétigrammes conduit à une seule règle d'extinction : les taches d'indice $h0l$ n'existent que pour $l = 2n$. Le groupe d'espace est donc C_{2v}^{2}.

Le spectre de poudre a été indexé (tableau I)

K_2SnO_3 est hygroscopique; exposé à l'air il donne l'hydrate à $3\,H_2O$ antérieurement signalé par Björling ([2]). Sa solubilité dans l'eau est congruente.

La dégradation du métastannate sous courant d'anhydride carbonique rappelle celle de l'orthostannate. Elle mène successivement au tétrastannate, stable jusqu'à 660°C, et à l'oxyde stannique :



$$4\,K_2SnO_3 + 3\,CO_2 \rightarrow K_2Sn_4O_9 + 3\,K_2CO_3.$$
$$K_2Sn_4O_9 + CO_2 \rightarrow 4\,SnO_2 + K_2CO_3.$$

(*) Séance du 1er juillet 1963.

([1]) P. HAGENMULLER et M. TOURNOUX, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 154.
([2]) C. O. BJÖRLING, *Ark. Kemi Min. Geol.*, 15 B, n° 2, 1941, p. 6.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Service de Chimie minérale, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les réactions immédiates de l'acide oxalique et de l'oxalate de sodium sur le chlorure de strontium à 12°*. Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Jacqueline Laniepce**, présentée par M. Paul Pascal.

Les réactions immédiates des ions $C_2O_4^{2-}$ et Sr^{2+} ont été étudiées en fonction de leur concentration et du pH. Les zones de formation des hydrates de l'oxalate de strontium, de quelques oxalates acides, doubles et mixtes, apparaissent systématiquement. Les sels obtenus ont été caractérisés par leur composition chimique et leurs équidistances réticulaires.

L'étude a été conduite de même manière que celle de la formation des hydrates de l'oxalate de calcium (1) et les résultats obtenus sont représentés avec les mêmes notations, figure 1 et figure 2, suivant que dans les solutions de départ les ions $C_2O_4^{2-}$ ou Sr^{2+} étaient en excès.

1. Par addition de 5 à 40 ml d'une solution molaire de chlorure de strontium à 1 l de solution d'ions $C_2O_4^{2-}$ de concentrations et de pH variés, on observe dans les solutions très diluées la précipitation immédiate du mélange de monohydrate et de dihydrate (2) avec prédominance de ce dernier. Aux environs de pH 2,4, quelques raies notées T (*fig.* 1) apparaissent dans les diagrammes de mélanges de mono et de dihydrate, qui semblent par analogie avec celles de l'oxalate CaC_2O_4, $3H_2O$, déceler l'apparition très éphémère d'un trihydrate.

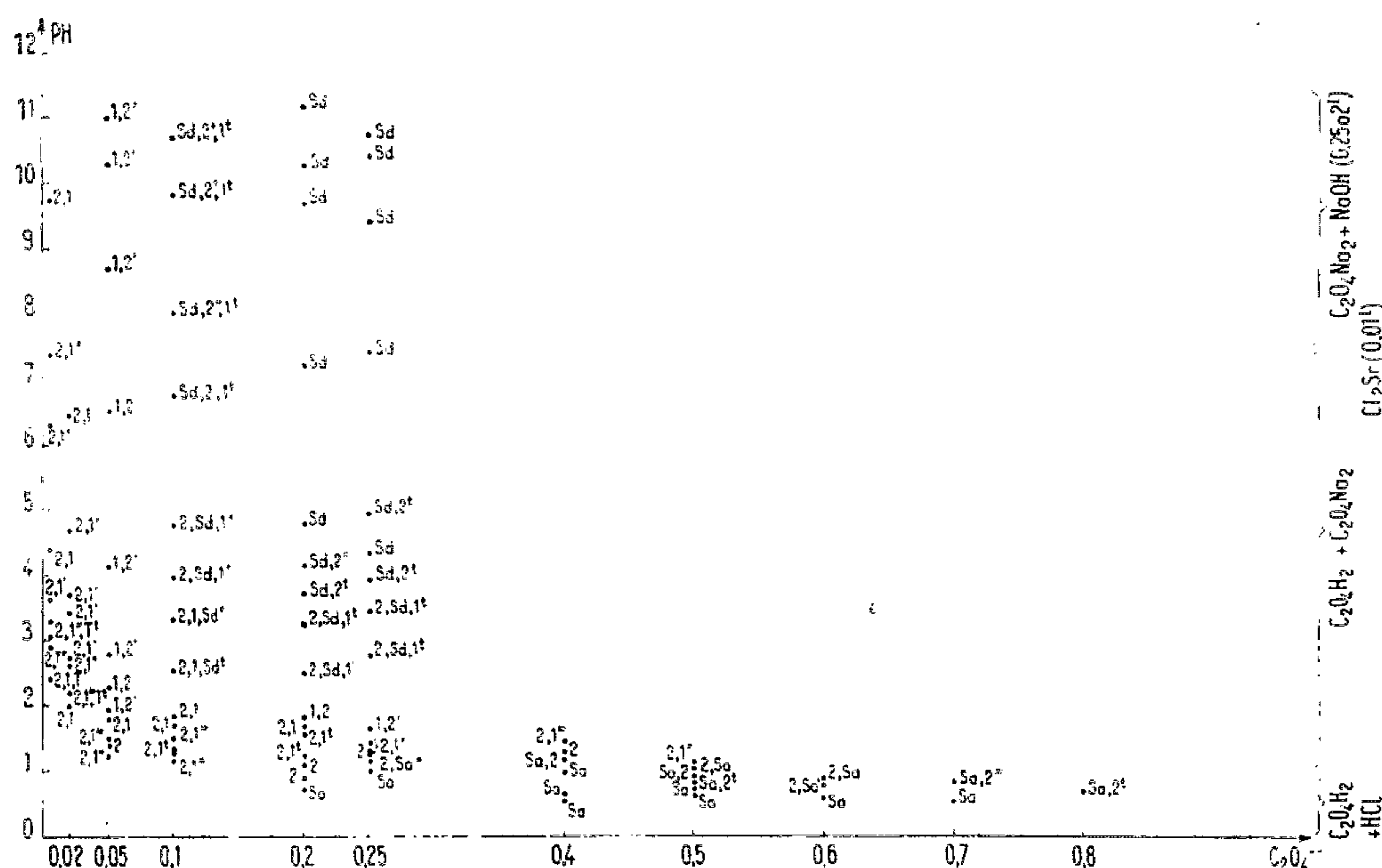


Fig. 1.

Dans les solutions moins étendues, à partir de la concentration 0,2 en ions $C_2O_4^{2-}$, en milieu très acide, le sel $2\,SrC_2O_4$, $H_2C_2O_4$, 2,5 H_2O [4] (Sa) apparaît; de pH 0,9 à 1,3 on peut obtenir le dihydrate pur rœntgénographiquement dans les solutions d'acide oxalique titrant de 0,2 à 0,4 mole, et, au-dessus de pH 1,3 à partir de la concentration 0,1, des mélanges des deux hydrates et du sel double $5\,SrC_2O_4$, $Na_2C_2O_4$, 12 H_2O [5] (Sd).

2. Par addition de faibles quantités d'ions $C_2O_4^{2-}$, de 0,005 à 0,04 ion-g, à 1 l de solution de chlorure de strontium, on observe au-dessous de la concentration 1,3 et au-dessus de pH 1,5 la formation de mono et de

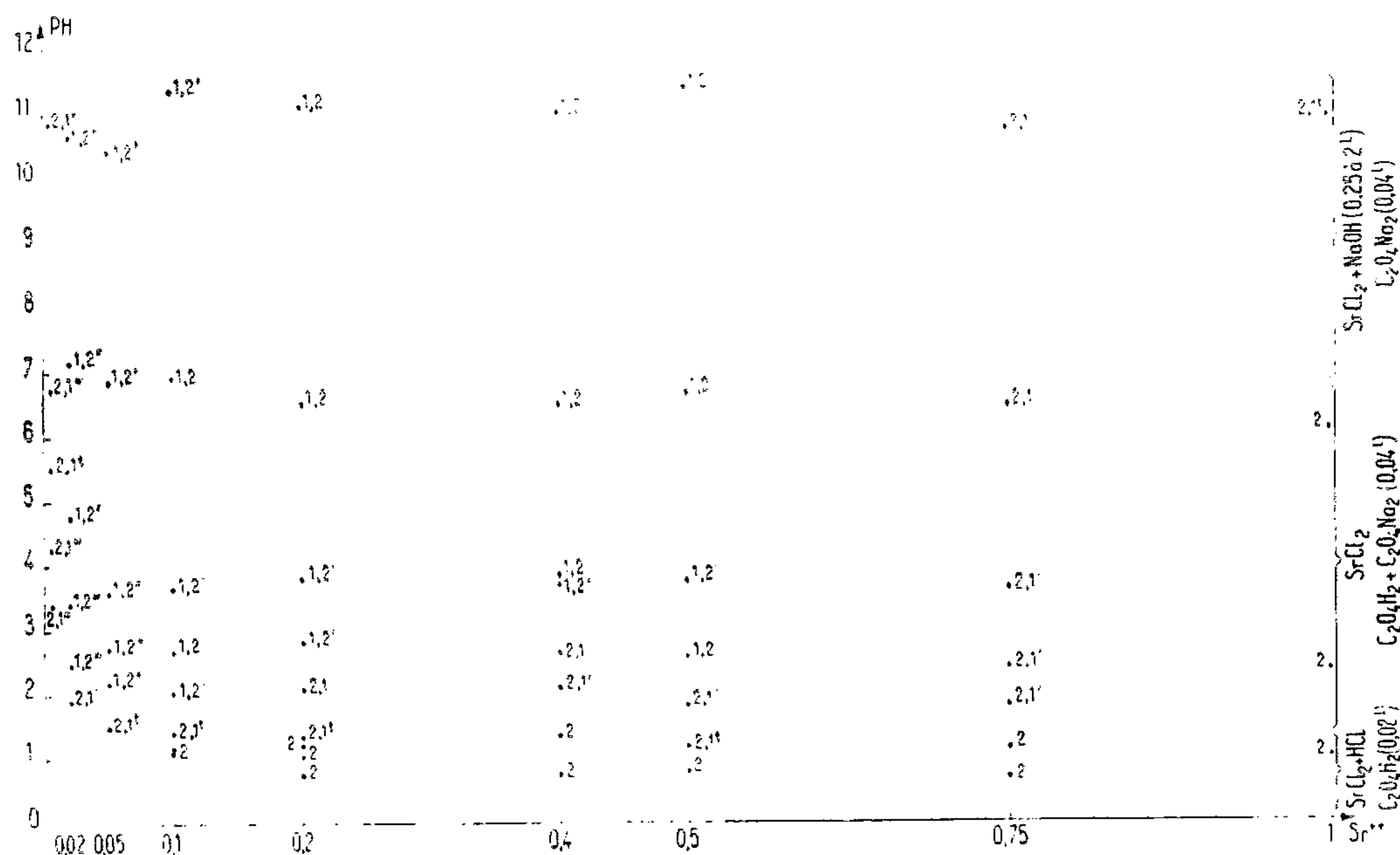


Fig. 2.

dihydrate. Dans les solutions très acides, en milieu dilué, et de pH 1 à 11 à la concentration 1, les diagrammes de rayons X ne révèlent que le dihydrate.

A partir de la concentration 1,3, le chloro-oxalate $SrCl_2$, $3\,SrC_2O_4$, 16 H_2O [6] précipite en mélange avec le dihydrate. Aux concentrations plus élevées, de 2 à 3, ce sel mixte est mélangé d'un deuxième chloro-oxalate de formule $SrCl_2$, SrC_2O_4, $6H_2O$ [7]. Celui-ci se forme seul dans les solutions saturées de chlorure de strontium.

L'oxalate de strontium apparaît donc le plus souvent au cours des réactions immédiates de double décomposition, comme celui de calcium, sous forme de mélange de mono et de dihydrate. Le trihydrate n'a pu être mis nettement en évidence.

Le dihydrate est isomorphe du sel correspondant de calcium comme cela a déjà été signalé [2]. Le degré d'hydratation du sel séché à l'air varie comme

dans le cas du calcium avec le degré hygrométrique de l'air, il avoisine toutefois de plus près la valeur 2,5.

Le dihydrate de l'oxalate de strontium est plus stable que celui de calcium en présence de solutions contenant le chlorure alcalinoterreux en excès. En effet, à 12° en fonction du temps, dans les mélanges de dihydrate et de monohydrate, ce dernier se transforme en dihydrate d'autant plus rapidement que la concentration est plus élevée, alors que dans le cas des hydrates de l'oxalate de calcium, l'évolution se produisait du dihydrate au monohydrate. A l'ébullition, le monohydrate est la phase stable comme dans le cas du calcium.

A 12° les zones de formation des hydrates de l'oxalate de strontium sont moins étendues en fonction de la concentration des réactifs que celles de l'oxalate de calcium, faisant place à celles des sels doubles, mixtes et acides conformément aux lois d'action de masse.

Les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes de quelques sels, qui n'avaient pas encore été déterminées, sont les suivantes :

$SrC_2O_4, 2,5\ H_2O$: 9,09 ff; 6,42 FF; 4,57 F; 4,06 f; 3,770 f; 3,719 f; 3,482 ff; 3,400 fff; 3,248 f; 3,207 f; 3,025 ff; 2,901 f; 2,878 FF; 2,761 fff; 2,516 f; 2,467 ff; 2,429 f; 2,358 ff; 2,301 m; 2,283 ff; 2,272 fff; 2,200 m; 2,138 fff; 2,092 ff; 2,053 ff; 2,030 m; 1,954 m; 1,900 m; 1,885 ff; 1,860 fff; 1,853 ff; 1,814 ff; 1,809 fff; 1,795 ff; 1,786 fff; 1,778 fff; 1,740 ff; 1,716 ff; 1,710 fff; 1,684 ff; 1,634 ff; 1,615 ff; 1,599 fff; 1,574 fff; 1,566 fff; 1,555 f; 1,537 ff; 1,521 fff; 1,508 fff; 1,491 ff; 1,475 ff; 1,458 fff; 1,437 ff; 1,431 ff; 1,414 fff; 1,386 ff; 1,374 fff; 1,368 f; 1,357 ff; 1,343 ff; 1,306 ff; 1,289 fff; 1,283 f; 1,256 ff; 1,233 fff; 1,226 f; 1,217 fff; 1,214 ff; 1,200 fff; 1,193 ff; 1,184 fff; 1,170 ff; 1,155 ff; 1,133 ff.

$5\ SrC_2O_4, Na_2C_2O_4, 12\ H_2O$: 6,08 fff; 5,25 m; 4,70 m; 3,97 ff; 3,71 FF; 3,32 ff; 3,17 ff; 3,03 f; 2,91 f; 2,71 m; 2,63 fff; 2,55 ff; 2,41 F; 2,35 f; 2,29 f; 2,19 ff; 2,10 F; 2,06 ff; 2,02 m; 1,99 f; 1,95 fff; 1,89 f; 1,86 ff; 1,83 ff; 1,80 fff; 1,78 ff; 1,73 ff; 1,68 fff; 1,66 fff; 1,64 fff; 1,62 ff; 1,60 f; 1,58 fff; 1,57 ff; 1,53 ff; 1,52 fff; 1,50 f; 1,47 ff; 1,46 ff; 1,44 f; 1,42 ff; 1,39 ff; 1,38 fff; 1,37 ff; 1,35 ff; 1,32 ff; 1,28 fff; 1,27 fff; 1,26 ff; 1,25 fff; 1,24 fff; 1,23 ff; 1,21 ff; 1,20 ff; 1,18 ff; 1,17 fff; 1,15 fff; 1,14 ff; 1,13 ff; 1,11 ff; 1,10 ff.

$2\ SrC_2O_4, H_2C_2O_4, 2,5\ H_2O$: 8,41 f; 5,88 F; 5,02 m; 4,73 m; 4,53 ff; 4,38 f; 4,19 ff; 3,98 ff; 3,59 f; 3,53 ff; 3,51 fff; 3,39 F; 3,25 ff; 3,09 f; 2,97 f; 2,91 ff; 2,88 F; 2,86 fff; 2,81 f; 2,74 FF; 2,71 ff; 2,61 ff; 2,58 f; 2,55 fff; 2,52 ff; 2,50 fff; 2,47 ff; 2,39 ff; 2,38 ff; 2,37 fff; 2,30 m; 2,27 fff; 2,25 ff; 2,22 ff; 2,21 f; 2,19 ff; 2,13 ff; 2,10 f; 2,08 ff; 2,06 ff; 2,05 fff; 2,04 fff; 2,03 fff; 2,01 ff; 2,00 ff; 1,98 ff; 1,96 fff; 1,93 ff; 1,91 fff; 1,90 fff; 1,88 fff; 1,87 f; 1,86 ff; 1,85 fff; 1,81 fff; 1,80 ff; 1,79 fff; 1,78 fff; 1,77 ff; 1,74 fff; 1,73 fff; 1,71 fff; 1,70 ff; 1,66 ff; 1,63 fff; 1,62 fff; 1,61 ff; 1,58 ff; 1,57 ff; 1,56 fff; 1,55 fff; 1,54 ff; 1,49 ff; 1,48 fff; 1,47 ff; 1,46 ff; 1,45 fff; 1,44 ff; 1,43 fff; 1,42 fff; 1,41 ff; 1,40 fff; 1,38 fff; 1,37 ff; 1,36 fff; 1,34 ff; 1,33 ff; 1,32 ff; 1,31 fff; 1,29 fff; 1,28 fff; 1,27 ff; 1,26 ff; 1,25 fff; 1,24 fff; 1,21 ff; 1,19 fff; 1,18 ff; 1,17 fff; 1,16 ff; 1,15 ff; 1,14 ff.

$SrC_2O_4, SrCl_2, 6\ H_2O$: 9,15 m; 6,46 F; 5,56 m; 5,50 fff; 4,56 f; 4,10 m; 3,82 f; 3,80 m; 3,76 f; 3,44 m; 3,31 fff; 3,27 m; 3,23 ff; 3,13 ff; 2,95 fff; 2,90 fff; 2,86 ff; 2,80 fff; 2,79 FF; 2,75 ff; 2,74 fff; 2,57 fff; 2,55 ff; 2,40 m; 2,39 m; 2,37 fff; 2,34 ff; 2,28 ff; 2,24 f; 2,22 fff; 2,21 fff; 2,19 ff; 2,17 ff; 2,16 fff; 2,12 ff; 2,08 f; 2,06 f; 2,05 m; 1,94 fff; 1,93 f; 1,92 f; 1,90 fff; 1,89 fff; 1,88 ff; 1,87 ff; 1,85 ff; 1,84 fff; 1,81 f; 1,80 ff; 1,79 fff; 1,76 ff; 1,75 fff; 1,74 fff; 1,71 fff; 1,69 f; 1,68 fff; 1,65 fff; 1,64 fff; 1,63 ff; 1,62 f; 1,60 fff; 1,58 fff; 1,57 fff; 1,56 fff; 1,55 fff; 1,54 ff; 1,52 ff; 1,51 fff; 1,49 fff; 1,48 fff; 1,46 fff; 1,45 fff; 1,44 fff; 1,42 fff; 1,41 ff; 1,39 ff; 1,36 fff; 1,34 ff; 1,31 fff; 1,30 ff; 1,29 fff; 1,28 ff; 1,27 ff; 1,25 ff; 1,23 ff; 1,22 fff; 1,21 fff; 1,19 ff; 1,16 ff.

$3\,SrC_2O_4$, $SrCl_2$, $16\,H_2O$: 9,86 FF; 9,56 ff; 5,99 f; 5,75 F; 5,58 ff; 5,07 f; 4,94 fff; 4,80 fff; 4,70 m; 4,35 fff; 4,27 ff; 4,15 fff; 3,82 m; 3,76 f; 3,69 ff; 3,51 f; 3,46 ff; 3,30 f; 3,26 f; 3,18 m; 3,08 ff; 3,05 ff; 3,00 ff; 2,96 ff; 2,93 ff; 2,88 m; 2,84 f; 2,78 ff; 2,77 m; 2,71 ff; 2,66 f; 2,62 fff; 2,59 ff; 2,55 ff; 2,49 ff; 2,46 fff; 2,44 f; 2,40 f; 2,37 m; 2,35 ff; 2,32 fff; 2,28 fff; 2,22 fff; 2,21 f; 2,18 fff; 2,17 fff; 2,16 f; 2,13 F; 2,10 f; 2,09 fff; 2,04 m; 2,03 fff; 2,02 f; 2,00 f; 1,97 ff; 1,95 ff; 1,93 fff; 1,92 f; 1,91 fff; 1,89 fff; 1,86 f; 1,84 ff; 1,83 ff; 1,81 ff; 1,79 fff; 1,77 ff; 1,71 ff; 1,69 ff; 1,68 fff; 1,65 ff; 1,64 ff; 1,63 fff; 1,62 fff; 1,60 fff; 1,59 fff; 1,58 fff; 1,57 fff; 1,54 ff; 1,53 ff; 1,52 fff; 1,50 ff; 1,49 fff; 1,46 ff; 1,45 fff; 1,44 ff; 1,42 ff; 1,41 fff; 1,37 fff; 1,36 fff; 1,34 fff; 1,33 ff; 1,31 ff; 1,30 fff; 1,29 fff; 1,28 fff; 1,27 ff; 1,24 ff; 1,23 ff; 1,22 fff; 1,21 ff; 1,20 fff; 1,19 fff; 1,15 fff.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 296 et 1073.

(2) Les analyses chimiques les plus récentes de ces deux sels ont été faites par H. A. KLASENS, W. G. PERDOK et P. TERPSTRA, *Z. Krist.*, 96, 1937, p. 227. Le diagramme de rayons X du monohydrate est donné par J. D. HANAWALT, H. W. RINN et L. K. FREVEL, *Ind. and Eng. Chem.*, 10, 1938, p. 507.

(3) Obtenus par R. SCHOLDER, E. GADENNE et H. NIEMANN, *Ber.*, 60, 1927, p. 1493 et 1500. Nous n'avons pas retrouvé le sel acide à $2H_2O$ décrit par ces auteurs.

(4) Formules établies par RAINEY, *Jahr. Fort. Chemie*, 1865, p. 377.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences de Caen.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence de solutions solides limitées, au sein de coprécipités amorphes d'oxydes hydratés.* Note (*) de MM. **Jacques Livage** et **Charles Mazières**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par analyse thermique différentielle et diffraction X de coprécipités amorphes d'oxydes hydratés, révèle l'existence de solutions solides *limitées*, dès le stade de la coprécipitation amorphe. Ceci suggère d'abord une sérieuse organisation de cet état, puis une profonde similitude entre la répartition des atomes dans le coprécipité et dans la phase cristallisée stable à haute température à laquelle il conduit — et qui présente la même limite de solubilité.

On sait qu'il est possible — et commode — de préparer des solutions solides d'oxydes métalliques à partir des coprécipités « amorphes » d'hydroxydes. Par chauffage de tels coprécipités, on observe d'abord une déshydratation, puis une cristallisation conduisant à des phases qui sont en fait des phases de haute température et ne résistent d'ailleurs pas à un traitement thermique prolongé au-dessous de ce domaine de haute température.

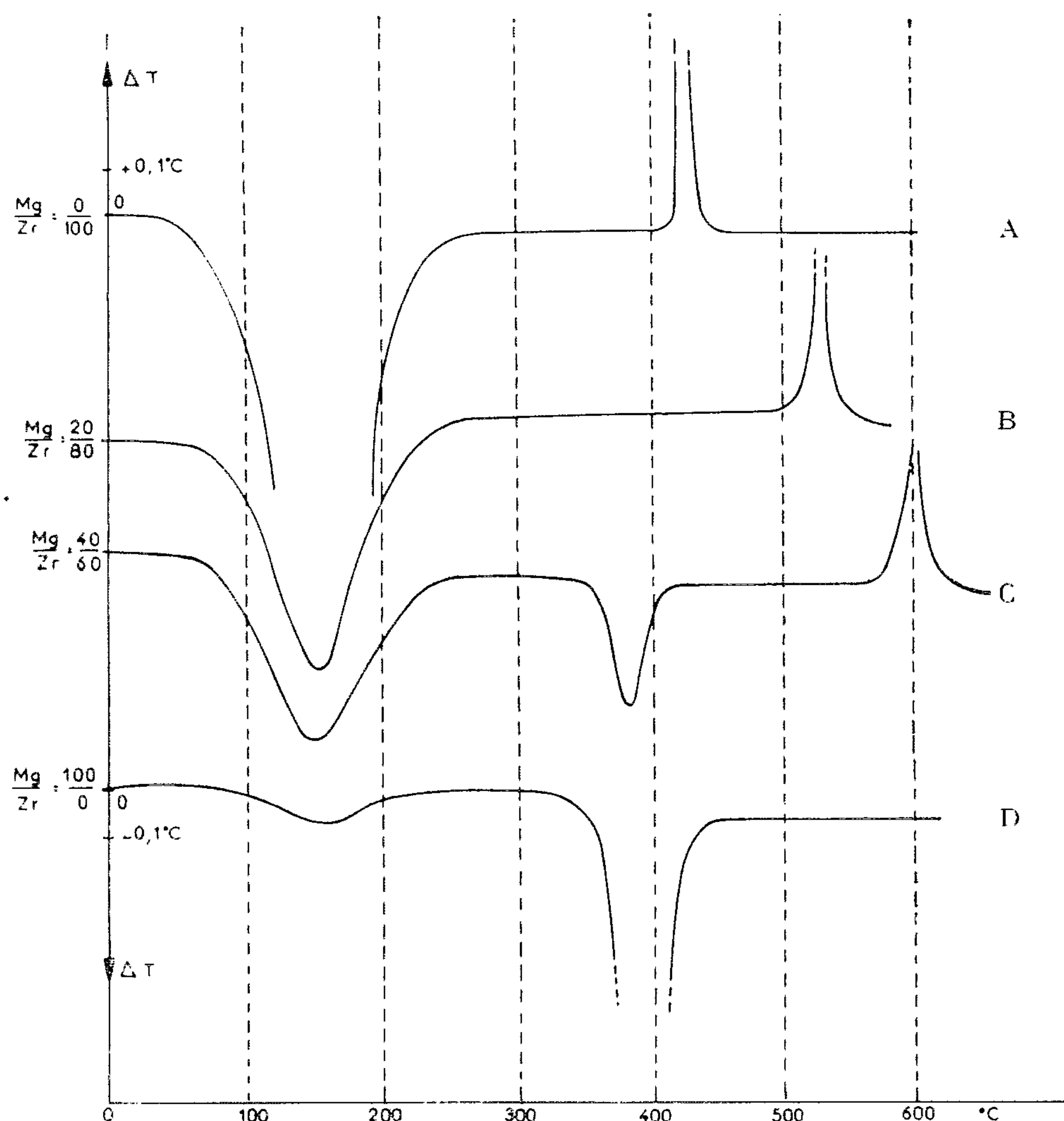
La méthode a été développée par Collongues et coll. [(1), (2)]. Ces auteurs se sont interrogés sur le mécanisme de la formation de la solution solide et comparant l'évolution thermique des coprécipités d'une part, des mélanges de précipités frais d'autre part, ils concluent à la formation probable de la solution solide au cours même de la coprécipitation.

Les expériences que nous rapportons ci-dessous confirment ce point de vue et apportent, nous semble-t-il, des précisions sur le degré d'organisation des coprécipités amorphes : Laissant de côté le cas de systèmes conduisant à des solutions solides totales étudiées par Montel et l'un de nous (3), nous avons porté notre intérêt sur le cas des systèmes de deux oxydes formant à haute température des solutions solides *limitées*.

Dans ce cadre, nous avons cherché des hydroxydes présentant individuellement un tracé d'analyse thermique différentielle bien caractéristique. Le cas des hydroxydes de zirconium et de magnésium nous a paru favorable : D'une part nous connaissons l'existence d'une solution solide de ces deux oxydes, limitée à $MgO = 30\ \%$, stable à haute température (1), d'autre part le précipité amorphe d'hydroxyde de zirconium a un tracé d'analyse thermique différentielle (A. T. D.) fort net; quant à l'hydroxyde de magnésium, il précipite sous forme cristallisée (brucite) et présente à l'A. T. D. le pic de déshydratation de la brucite en périclase (*fig.* D).

Dans ces conditions, nous avons d'abord vérifié que de la brucite préalablement précipitée seule, puis mêlée à un précipité d'hydroxyde de zirconium dans la proportion de 5 à 10 %, donne encore aux rayons X les raies de la brucite et à l'A. T. D. son pic de déshydratation tout à fait caractéristique, vers 400° C.

Puis nous avons préparé une série de coprécipités à teneur croissante en magnésium : 0, 20, 25, 35, 40, 60, 80, 100 mol MgO pour 100 mol du mixte. Après centrifugation et séchage habituels, nous avons étudié des échantillons de 2 à 3 mg, à l'aide d'un dispositif d'A. T. D. de type semi-micro, dérivé de celui mis au point par l'un de nous (¹). On constate



A. A. T. D. de 3 mg de précipité d'oxyde hydraté de zirconium. Vitesse de chauffe : 10°/mn.
B. Coprécipité d'hydroxyde de zirconium et de magnésium (Zr/Mg = 80/20).
C. Coprécipité d'hydroxyde de zirconium et de magnésium (Zr/Mg = 70/30).
D. A. T. D. d'un précipité d'hydroxyde de magnésium.

(*fig.* A et B) que dans les coprécipités contenant moins de 30 % de MgO on ne retrouve rien du tracé caractéristique de la brucite (*fig.* D), qui ne doit donc pas exister en tant que telle dans le coprécipité; corrélativement la température de cristallisation de la solution solide, correspondant au pic exothermique, croît d'une façon continue avec la teneur en MgO; enfin la diffractographie X, en rayonnement rigoureusement monochro-

matique, avant tout traitement thermique, ne montre que le halo propre aux coprécipités amorphes.

Par contre, dès qu'on dépasse la limite de 30 %, d'une part le pic endothermique de déshydratation de la brucite apparaît sans équivoque; d'autre part, la position du pic exothermique de cristallisation de la solution solide ZrO_2/MgO se stabilise, vers 600° (toutes choses égales d'ailleurs); enfin les diagrammes de poudre laissent apparaître les raies de la brucite.

Nous avons naturellement cherché à étendre ces résultats au cas d'autres systèmes : Il n'est pas toujours facile de réaliser les conditions favorables réunies dans le système ZrO_2/MgO : soit que la limite de solubilité à haute température soit mal connue, soit que les tracés A. T. D. soient moins individualisés, soit enfin qu'aucun des deux oxydes ne précipitant cristallisé, on soit privé du concours de l'analyse aux rayons X.

Néanmoins les résultats obtenus pour les systèmes suivants : ZrO_2/NiO, ZrO_2/Al_2O_3, ZrO_2/CrO_3, Fe_2O_3/Al_2O_3, nous permettent de penser que le phénomène mis en évidence dans le cas ZrO_2/MgO, est tout à fait général.

En conclusion, on retrouve dans l'état « amorphe » des coprécipités ce caractère essentiel de *limite de solubilité*, à laquelle se rattache une limite pour la température de cristallisation. Cet état amorphe doit donc présenter un degré d'organisation déjà fort avancé pour présenter ainsi un rapport critique dans le nombre des cations.

Enfin, il est assez remarquable que le pseudo-réseau ainsi constitué dans la coprécipitation présente précisément la même limite de solubilité que la phase à laquelle il conduit par déshydratation — puis cristallisation presque « explosive » — mais qui n'est en fait thermodynamiquement stable qu'à 2 000°.

Ainsi le rôle de l'eau dont le départ potentialise une énergie de configuration considérable, devrait être mis en parallèle avec le rôle de l'énergie thermique nécessaire à la formation et la stabilité de la solution solide lorsqu'on met en présence les oxydes déjà cristallisés.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) J. Stöcker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 83.

(2) J. Lefèvre, R. Collongues et F. Leprince-Ringuet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1334.

(3) J. Livage et G. Montel, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1119.

(4) Ch. Mazières, *Ann. Ch.*, 6, 1961, p. 575.

(*Laboratoire de Chimie minérale, E.N.S.C.P.,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le diphosphate tripotassique*. Note de M. **Jean-Michel Verdier**, Mme **Claudine Dorémieux-Morin** et M. **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le diphosphate $K_3HP_2O_7$ a été préparé à l'état hydraté et anhydre de différentes manières; par réaction entre $K_2H_2P_2O_7.1/3\,H_2O$ et KOH, on peut obtenir outre $K_3HP_2O_7$, la combinaison $K_5H_2(2PO_4.P_2O_7)$ et apporter ainsi des précisions sur les phases A et B observées antérieurement lors de l'évolution thermique de $K_5P_3O_{10}.2H_2O$.

Nous avons poursuivi nos recherches sur les phosphates de potassium, en particulier sur le triphosphate neutre $K_5P_3O_{10}.2H_2O$ (ou $5K_2O$, $3P_2O_5$, $4H_2O$). Au cours de l'évolution thermique de ce sel, deux combinaisons dénommées A et B et dont la nature est à préciser, ont été observées antérieurement [1]; leur existence et leur domaine de stabilité sont mis en évidence par des paliers sur les courbes de thermobalance; chacune d'elles est caractérisée par son diagramme X et son chromatogramme qui révèle la présence des anions mono- et diphosphoriques dans des proportions que la potentiométrie permet d'évaluer. C'est ainsi que la combinaison B stable de 220 à 260° a, d'après les analyses, une formule telle que $5K_2O.3P_2O_5.2H_2O$ qui peut aussi s'écrire $K_2HPO_4.K_3HP_2O_7$. Son diagramme X ne contient pas les raies de K_2HPO_4; pour s'assurer qu'il ne contient pas les raies de $K_3HP_2O_7$ il convenait de préparer ce diphosphate tripotassique non encore isolé. Des essais de chauffage à 245°, de mélanges équimoléculaires de K_2HPO_4 et KH_2PO_4, effectués par Osterheld et Audrieth [2] et que nous avons reproduits ne sont pas concluants; ils conduisent parfois à la combinaison B elle-même et au polyphosphate insoluble de Kurrol.

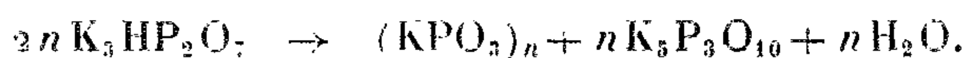
Nous sommes parvenus à préparer $K_3HP_2O_7$:

1° *Par voie humide*. — Selon une méthode due à Lauffenburger [3] et que nous avons souvent utilisée, il est possible d'obtenir le diphosphate diacide $K_2H_2P_2O_7.1/3\,H_2O$ par action d'acide acétique sur le diphosphate neutre $K_4P_2O_7$ (2 mol d'acide par molécule de phosphate). La méthode est applicable au cas de $K_3HP_2O_7$; l'addition d'alcool glacé à une solution contenant CH_3COOH et $K_4P_2O_7$ (en proportions équimoléculaires) et refroidie à 0°, provoque la formation d'une huile qui est décantée et séchée. La poudre blanche cristallisée recueillie est, d'après les chromatogrammes, un diphosphate; il peut, d'après les diagrammes X, exister sous trois formes : deux anhydres (I) et (II) et une hydratée (III); la variété (I) évolue par chauffage à 200° pour donner la variété (II). Ce diphosphate, résulte également de la réaction à 0° entre des solutions de $K_2H_2P_2O_7.1/3\,H_2O$ et KOH, les deux sels étant pris en quantités équimoléculaires; dans ce cas encore, l'addition d'alcool glacé provoque la précipitation d'une huile qui, par séchage sous vide, cristallise soit sous la forme (II) soit sous la forme (III).

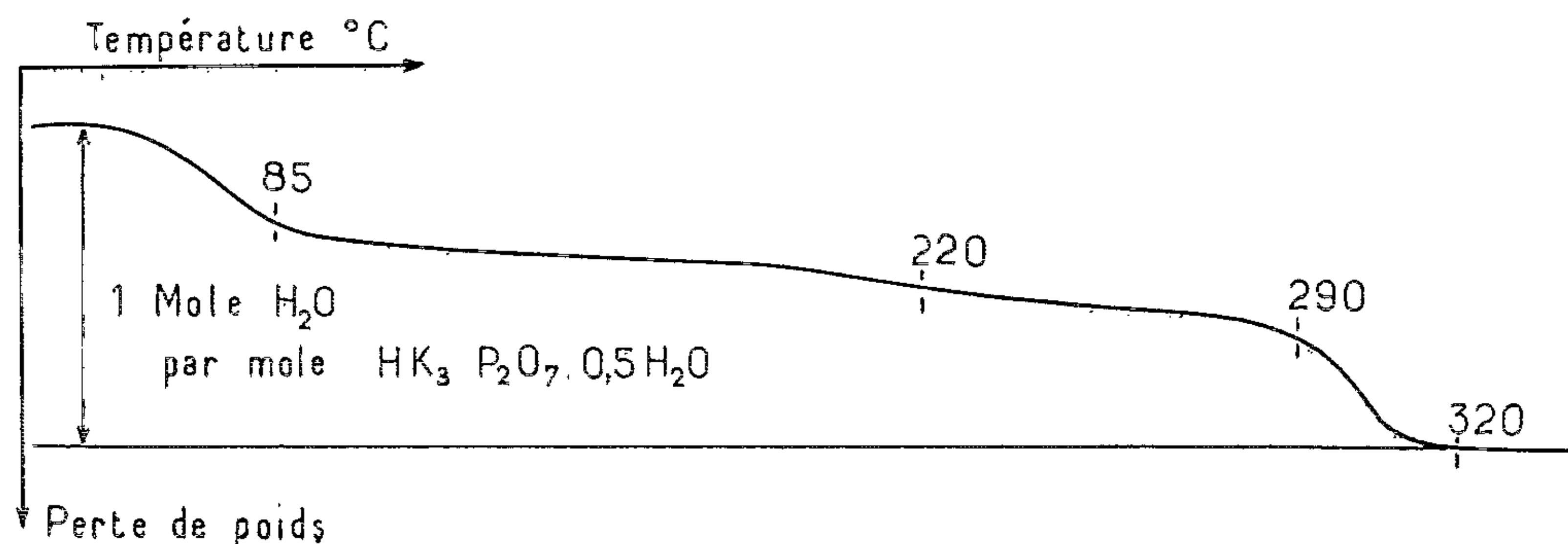
2° *Par voie sèche.* — Le diphosphate $K_2H_2P_2O_7 . 1/3 \; H_2O$ est mélangé en quantités équimoléculaires soit à KOH, soit à $K_4P_2O_7$. La réaction débute lors de la préparation des mélanges au mortier; elle est totale après compression de la poudre à 300 kg/cm² durant 5 mn, et donne un diphosphate hydraté pur dont le diagramme X est celui de la variété (III).

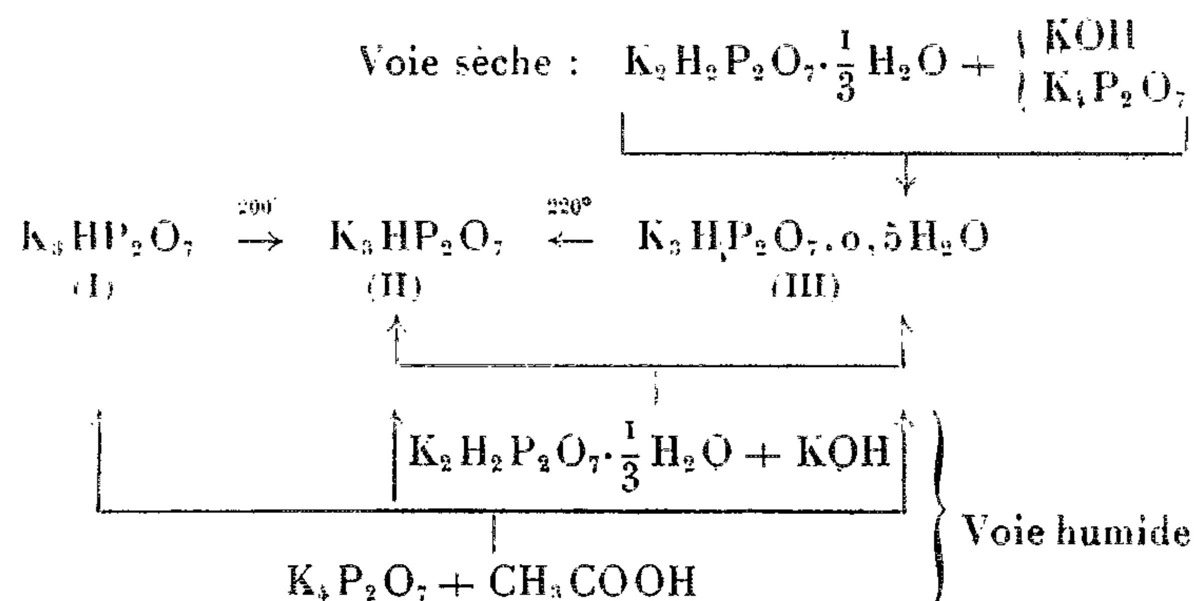
Tous ces produits sont des diphosphates d'après leurs chromatogrammes; les analyses chimiques ne sont significatives que pour les sels préparés par voie humide, elles donnent un rapport $R = K_2O/P_2O_5 \neq 1{,}5$. Pour le composé hydraté très hygroscopique, la quantité d'eau est difficile à préciser; le diagramme X est toujours celui de la variété (III); après des séchages sous vide très prolongés, on dispose d'un produit de formule $K_3HP_2O_7 . 0{,}5 H_2O$ contenant environ 3 % d'eau d'hydratation.

L'évolution thermique de cet hydrate a été suivie à l'aide de l'analyse thermogravimétrique; un certain nombre d'échantillons ont été préparés par trempe aux températures remarquables et soumis à l'analyse radiocristallographique et chromatographique. La courbe [(*fig.* 1), loi de chauffe : 150°/h] montre que la déshydratation est rapide de 50 à 85° puis se poursuit lentement jusqu'à 290°; la perte de poids ($\Delta P \simeq 3$ %) à 220° correspond au diphosphate anhydre (II) déjà visible sur les diagrammes X des produits trempés à 85°. Au-delà de 220°, débute une dismutation avec formation de triphosphate pentapotassique et de polyphosphate insoluble de Kurrol, dismutation qui devient très rapide de 290 à 320° et s'effectue suivant le schéma



$$2n K_3HP_2O_7 \rightarrow (KPO_3)_n + n K_5P_3O_{10} + n H_2O.$$





Après chauffage jusqu'à 700° et trempe, on obtient un produit vitreux dont la fraction soluble contient d'après les chromatogrammes les anions di- et triphosphoriques et aussi des anions plus polymérisés; leur formation résulte du fait connu que la fusion du triphosphate neutre n'est pas congruente.

En résumé, le diphosphate tripotassique a été préparé à l'état hydraté (variété III) et anhydre (variétés I et II). La comparaison des diagrammes X des variétés anhydres avec celui du produit B montre bien que ce dernier n'est pas un mélange de K_2HPO_4 et de $K_3HP_2O_7$ et nous avons vu qu'il n'est pas non plus un mélange d'autres sels acides connus (*loc. cit.*); sa structure moléculaire, qui doit être précisée, est néanmoins compatible avec une formule telle que $K_5H_2(PO_4.P_2O_7)$.

Nous ferons remarquer également la facilité des réactions à l'état solide; aussi l'étude du système $K_2H_2P_2O_7$-KOH a été entreprise. Parmi les produits en cours d'examen, nous disposons en particulier de la combinaison $K_8H_2(2PO_4.P_2O_7)$, décrite récemment par Silber et Brun [4] caractérisée par son diagramme X et dont la formule est en accord avec nos analyses potentiométrique et chromatographique; elle est, comme l'ont constaté les auteurs précédents, l'un des constituants du composé A observé par nous au début de l'évolution thermique de $K_5P_3O_{10}.2H_2O$. Nous avons dit que ce composé A contenait de 2 à 2,5 groupements PO_4^{3-} par groupement $P_2O_7^{4-}$ et qu'aucune formule simple ne pouvait lui être attribuée ce qui impliquait qu'il fallait le considérer comme un mélange. Nous savons maintenant que A contient la combinaison $K_8H_2(2PO_4, P_2O_7)$ pour laquelle R = 2; or A est caractérisé par le même rapport R = 1,66 que le triphosphate neutre dont il provient; on doit donc envisager la présence d'un ou plusieurs constituants pour lesquels R < 1,66 et qui restent à identifier.

Distances réticulaires (en Å).

$K_3HP_2O_7$ (I) : 7,50 mF; 6,79 m; 6,60 tf; 6,45 tf; 5,69 mf; 5,54 tf; 5,08 tf; 4,98 mF; 4,65 mF; 4,35 m; 4,19 m; 4,03 m; 3,72 mf; 3,50 m; 3,42 mF; 3,31 m; 3,24 TF; 3,13 F; 3,07 m; 3,03 tf; 3,02 tf; 2,94 tf; 2,91 f; 2,89 f; 2,84 mF; 2,77 tf.

$K_3HP_2O_7$ (II) : 10,10 mF; 7,09 ttf; 6,37 ttf; 6,32 mF; 5,15 ttf; 5,02 mF; 4,65 ttf; 3,97 f; 3,79 ttf; 3,69 ttf; 3,47 f; 3,42 f; 3,34 F; 3,15 F; 3,12 mF; 3,08 mF; 3,06 ttf; 2,96 f; 2,85 ttf; 2,81 f; 2,79 ttf; 2,77 mF; 2,73 mF; 2,68 ttf; 2,61 ttf; 2,55 ttf.

$K_3HP_2O_7.0,5H_2O$ (III) : 7,24 F; 5,99 mF; 5,34 F; 4,98 f; 4,78 ttf; 4,50 ttf; 4,27 ttf; 4,20 F; 3,91 ttf; 3,34 ttf; 3,33 F; 3,27 F; 3,25 ttf; 3,11 f; 3,08 f; 3,00 F; 2,94 f; 2,90 F; 2,77 mF; 2,72 ttf; 2,70 mF; 2,68 mF; 2,65 ttf; 2,62 mF; 2,61 ttf.

(1) C. Morin et A. Boullé, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1013; C. Morin, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1734-1740.

(2) R. K. Osterheld et L. F. Audrieth, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 38-42.

(3) R. Lauffenburger, *Thèse*, Strasbourg, 1932.

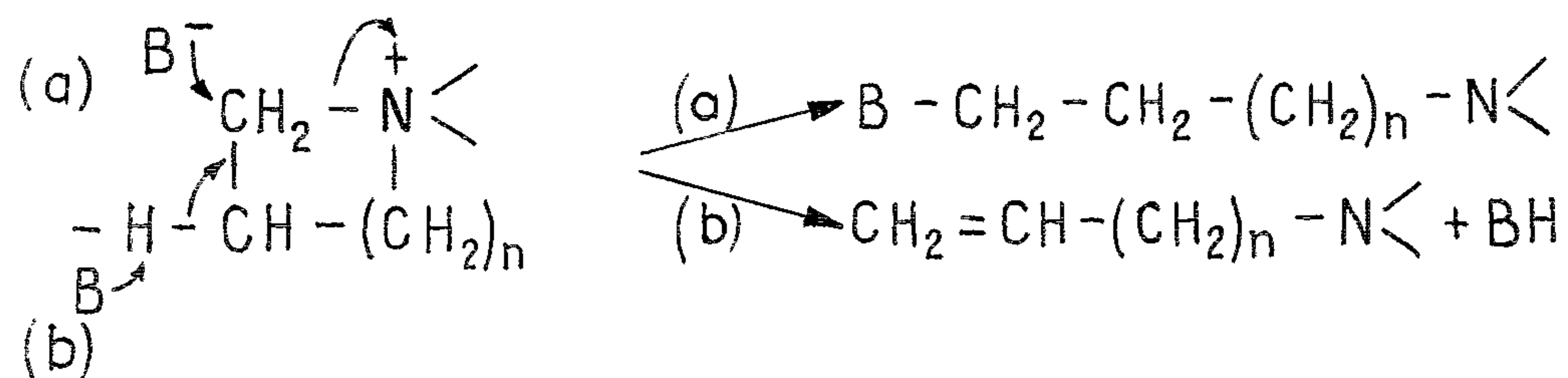
(4) P. Silber et G. Brun, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4223.

(Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Relation entre la configuration géométrique et la réactivité des ammoniums quaternaires cycliques. Action du phénate de sodium sur les composés à cinq, six et sept chaînons.* Note (*) de M. **Joseph Angel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le phénate de sodium en solution dioxannique réagit avec les ammoniums quaternaires cycliques en donnant lieu à une réaction de substitution, qui conduit, soit à l'ouverture de l'hétérocycle, soit à l'arrachement du radical porté par l'azote. Contrairement aux alcoolates de sodium, ce réactif ne provoque pas d'ouverture de cycle par une réaction d'élimination.

Les travaux antérieurs ont montré que les ammoniums quaternaires cycliques sous l'action des alcoolates de sodium, réactifs nucléophiles fortement basiques, peuvent donner lieu à l'ouverture de l'hétérocycle par deux réactions, celle de substitution (*a*) et celle d'élimination (*b*) [(1), (2), (3)] et que les vitesses relatives de ces deux réactions dépendent essentiellement de la forme géométrique de l'hétérocycle (B^- représente l'alcoolate ou le phénate).



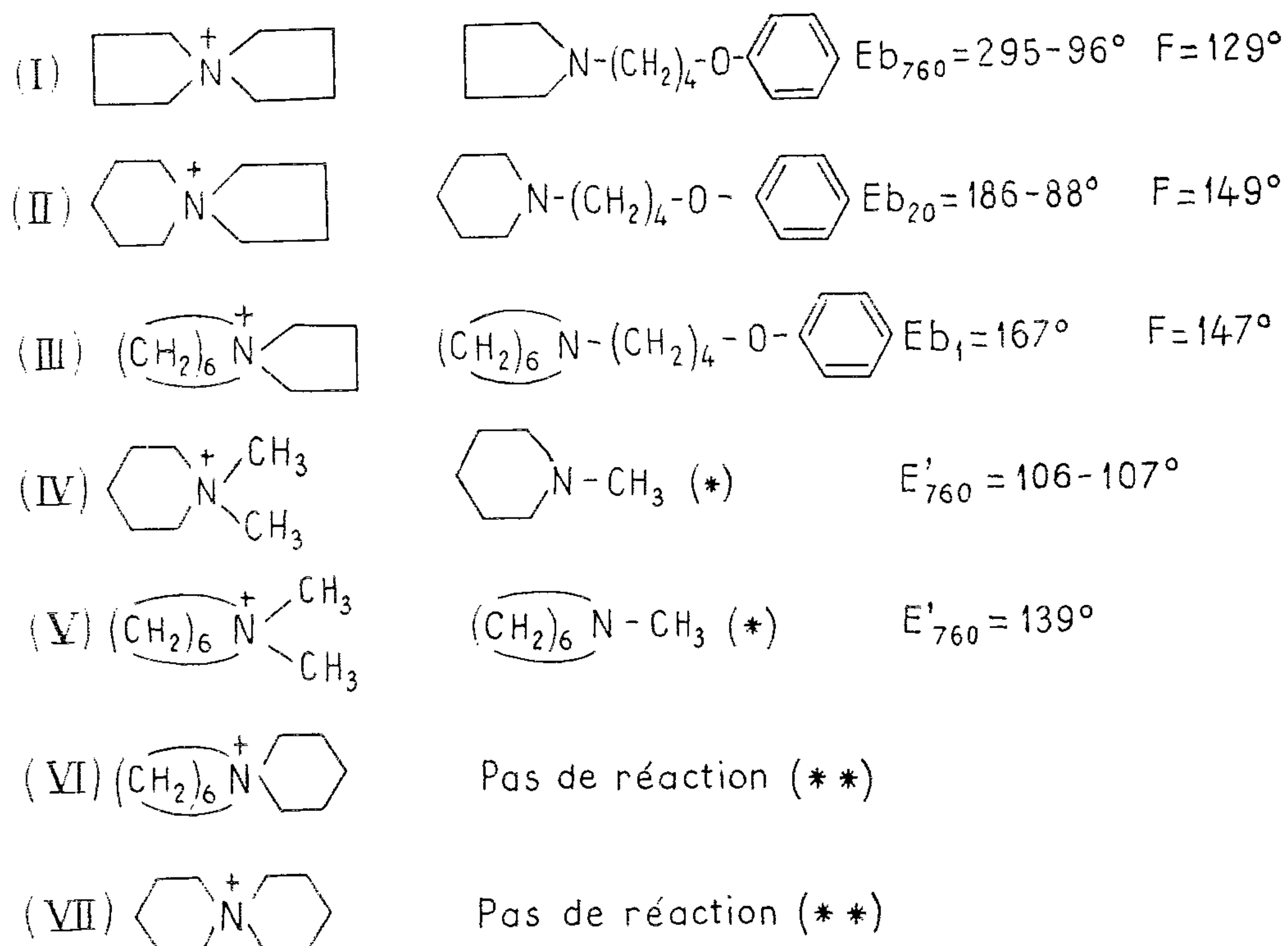
Il a été montré notamment que la forme géométrique des hétérocycles à cinq chaînons est plus favorable à l'ouverture de ce cycle par la réaction de substitution (*a*) (1). Par contre, dans le cas d'un hétérocycle à six ou sept chaînons de conformation en « chaise », c'est la réaction d'élimination (*b*) qui est pour ainsi dire exclusive [(1), (2)].

Il nous a paru intéressant d'examiner le comportement des ammoniums quaternaires à cinq, six et sept chaînons vis-à-vis d'un réactif nucléophile faiblement basique, tel que le phénate de sodium qui est connu pour être peu propice à provoquer les réactions d'élimination.

C'est dans ce but que nous avons soumis à l'action de ce réactif, en solution dioxannique, quelques ammoniums quaternaires (dont l'anion est toujours Br^-) consignés dans le tableau ci-dessous.

L'examen du tableau montre que seuls les composés susceptibles d'engendrer une réaction de substitution, soit par ouverture de l'hétérocycle à cinq chaînons (I, II et III), soit par arrachement du radical porté par l'azote (composés IV et V) ont réagi avec le phénate de sodium. Par contre, dans les mêmes conditions, les composés dont la structure est défavorable à une réaction de substitution sont restés inchangés (composés VI et VII).

Ammoniums quaternaires produits obtenus ébullition chlorhydrates.



(*) Ces composés sont déjà décrits ([8]) et ([9]).
(**) On récupère l'ammonium de départ.

Il s'ensuit donc que le phénate de sodium en solution dioxannique ne réagit avec les ammoniums quaternaires que dans le cas où ces composés sont susceptibles de donner lieu à une réaction de substitution. Contrairement aux alcoolates de sodium, ce réactif ne provoque pas de réactions d'élimination et de ce fait ne conduit pas aux amines éthyléniques.

Partie expérimentale. — Les ammoniums quaternaires (II) ([4]), (VI et VII) ([5]) sont préparés par action du dibromo-1.5 pentane respectivement sur la pyrrolidine, l'hexaméthylène imine, la pipéridine et les ammoniums (I) ([6]) et (III) s'obtiennent par action du dibromo-1.4 butane sur la pyrrolidine et l'hexaméthylène imine. Les ammoniums (IV) et (V) ([7]) sont préparés par action de iodure de méthyle sur les amines tertiaires correspondantes ([8]), ([9]).

La technique adoptée consiste à faire agir 2 moles d'halogénures sur 1 mole d'amine dissoute dans cinq fois son volume d'alcool absolu. Après 24 h de repos à la température ambiante le sel quaternaire est précipité par addition d'éther anhydre.

Le dosage d'halogène et la résonance magnétique nucléaire montrent que les composés obtenus sont purs.

La préparation de la solution du phénate de sodium consiste à faire agir le sodium (0,1 at.g) sur le phénol (0,1 mole) dissous dans le

dioxanne (100 ml) sec. On termine la réaction en chauffant le mélange réactionnel à reflux jusqu'à disparition du sodium. La suspension d'ammonium quaternaire dans la solution dioxannique du phénate est chauffée à reflux pendant 8 h.

Les amines formées sont séparées du mélange réactionnel sous forme de chlorhydrate, dont on libère ensuite les amines, celles-ci se forment avec des rendements qui oscillent autour de 40 %.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) B. TCHOUBAR et M. VERRIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2151.

(2) J. ANGEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2072.

(3) A. C. COPE, *Organic Reactions*, 11, 1960, p. 317.

(4) J. V. BRAUN, *Ber.*, 49, 1916, p. 2640; J. V. BRAUN et F. ZOBEL, *Ber.*, 57, 1924, p. 189; J. V. BRAUN, *Ber.*, 59, 1926, p. 2337.

(5) J. V. BRAUN, C. MULLER et E. BESCHKE, *Ber.*, 39, 1906, p. 4352; J. V. BRAUN, BLESSING et F. ZOBEL, *Ber.*, 57, 1924, p. 190; *Ann. Chem.*, 445, 1925, p. 257.

(6) J. V. BRAUN, BLESSING et F. ZOBEL, *Ber.*, 57, 1924, p. 187.

(7) HUNT et REUSHAW, *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, 35, 1927, p. 84.

(8) MC ELVAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 2837.

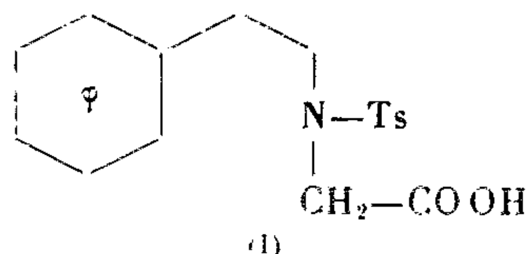
(9) R. LUKES et J. MALEK, *Chem. Listy*, 45, 1951, p. 72.

(Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

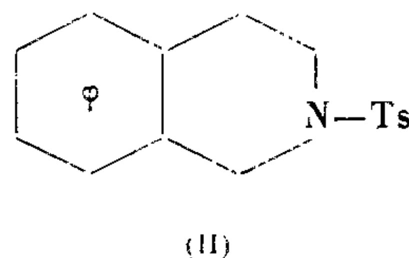
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de* 3 H, N-*tosyl tétrahydro*-1.2.4.5 *benzazépines*-3 *one*-1. Note (*) de MM. **Georges Hazebroucq** et **Jean Gardent**, présentée par M. Marcel Delépine.

Des N-tosyl N-acétanilido phénéthylamines substituées ont été préparées par action du chloracétanilide sur les tosylates de diéthoxy-3.4 phénéthylamine et d'homovératrylamine; traitées par l'oxytrichlorure de phosphore partiellement hydraté ces substances se cyclisent en 3 H, N-tosyl tétrahydro-1.2.4.5 benzazépines-3 one-1.

Les 3 H tétrahydro-1.2.4.5 benzazépines-3 one-1 n'ont, à notre connaissance, pas encore été synthétisées. Divers essais d'obtention ont été réalisés, notamment par Proctor et Thomson [1] qui ont cherché à cycliser, soit le N-tosyl N-phénéthyl glycocolle (I) par l'acide polyphosphorique, soit le chlorure d'acide correspondant par le chlorure d'aluminium. Ces auteurs ont, la plupart du temps, observé une perte d'oxyde de carbone et obtenu la N-tosyl tétrahydro isoquinoléine (II). Dans les cas les plus favorables le tosylate de tétrahydro isoquinoléine est accompagné d'une très faible quantité du produit cherché isolé seulement à l'état de dinitro-2.4 phénylhydrazone.



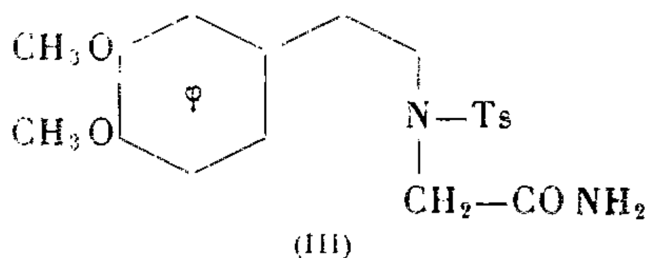
(I)



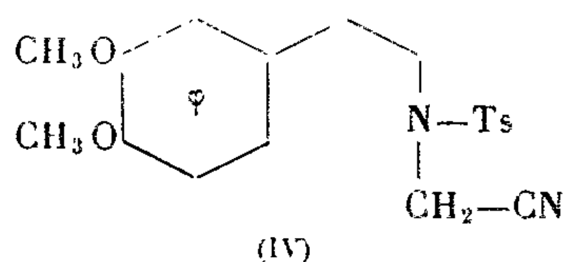
(II)

Nous avons cherché à lever la difficulté en utilisant pour la cyclisation non plus les acides ou les chlorures d'acide, mais les amides en dérivant.

Dans un premier temps nous avons tenté de cycliser par l'oxytrichlorure de phosphore la N-tosyl N-acétamido homovératrylamine (III). Dans ce cas, il se produit une simple déshydratation de la fonction amide en nitrile correspondant (IV) sans que se produise une acylation intramoléculaire comme le montre l'analyse du composé obtenu et sa comparaison avec un échantillon authentique préparé par action du chloracétonitrile sur le tosylate d'homovératrylamine en présence de carbonate de potassium sec.



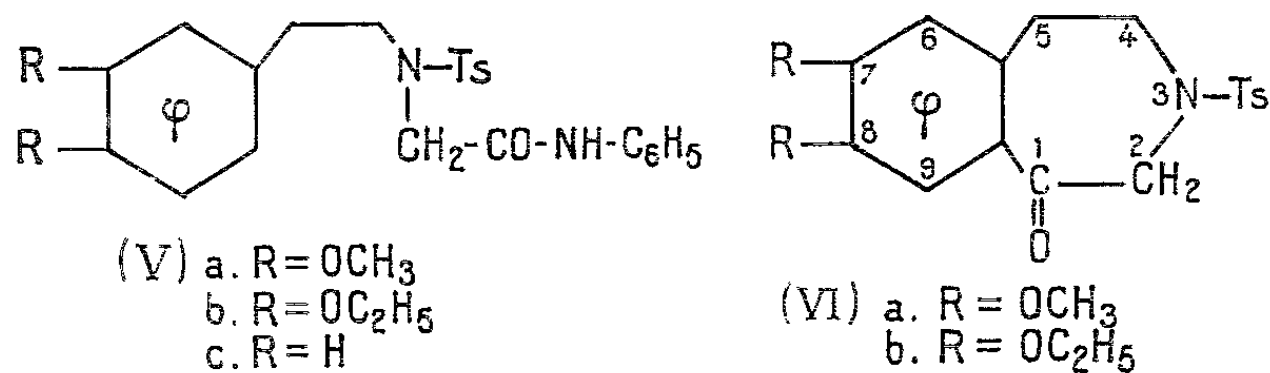
(III)



(IV)

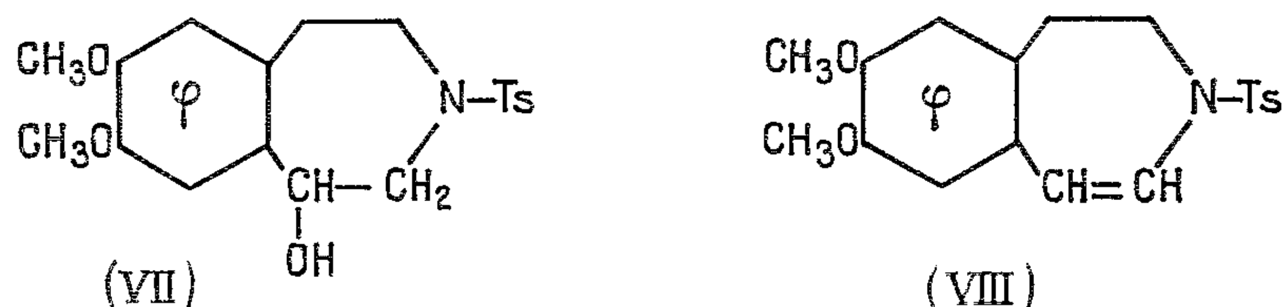
Ultérieurement, nous avons préparé des N-tosyl N-acétanilido phénéthylamines substituées sur le noyau aromatique (V) par action du chloracétanilide sur les tosylates de phénéthylamines substituées. Après quelques tâtonnements, nous avons traité ces produits par de l'oxytri-

chlorure de phosphore partiellement hydraté; l'expérience nous a, en effet, montré que les résultats obtenus variaient avec la qualité de l'oxytrichlorure utilisé : un oxytrichlorure fraîchement distillé laisse les produits de départ sensiblement inaltérés alors que des oxytrichlorures plus ou moins anciens nous permettaient d'obtenir des rendements variables des corps désirés. Des résultats constants et les plus favorables sont obtenus en utilisant de l'oxytrichlorure de phosphore fraîchement distillé additionné de 5 % d'eau en poids. Après action de l'oxytrichlorure de phosphore partiellement hydraté sur les N-tosyl N-acétanilido phénéthylamines substituées (V) dans le benzène à l'ébullition durant 1 h 30 mn, on observe la formation d'aniline et d'une N-tosyl tétrahydro benzazépine one (VI) avec un bon rendement [65 % (VI*a*), R = OCH_3; 55 % (VI*b*), R = OC_2H_5].



Les produits ainsi obtenus donnent des dinitro-2.4 phénylhydrazones cristallisées et présentent en infrarouge une forte bande d'absorption à 1668 cm^{-1} (VI*a*) et 1663 cm^{-1} (VI*b*).

Le tosylate de diméthoxy tétrahydro benzazépine-one (VI*a*) a pu être réduit par le borohydrure de potassium en alcool correspondant (VII) et ce dernier se déshydrate spontanément sous l'influence de la chaleur en N-tosyl diméthoxy dihydro benzazépine (VIII).



Si l'on tente de traiter par l'oxytrichlorure de phosphore fraîchement distillé ou partiellement hydraté la N-tosyl N-acétanilido phénéthylamine non substituée (V*c*), la réaction suit un cours différent et l'on obtient une très faible quantité de N-tosyl tétrahydro isoquinoléine (II) à côté de quantités importantes de produit de départ non transformé.

N-*tosyl* N-*acétanilido homovératrylamine* (V*a*) : Cristaux incolores cristallisables dans l'éthanol à 95°. F 148°. $C_{25}H_{28}N_2O_5S$, calculé %, C 64,08; H 6,02; N 5,98; S 6,85; trouvé %, C 64,14; H 6,04; N 6,06; S 6,22.

N-*tosyl* N-*acétanilido diéthoxy*-3.4 *phénéthylamine* (V*b*) : Cristaux incolores cristallisables dans l'alcool à 95°. F 121°. $C_{27}H_{32}N_2O_5S$, calculé %, C 65,30; H 6,49; N 5,64; S 6,46; trouvé %, C 65,3; H 6,52; N 5,78; S 6,13.

N-*tosyl* N-*acétanilido phénéthylamine* (V*c*) : Cristaux incolores cristallisables dans l'éthanol à 95°. F 117°. $C_{23}H_{24}N_2O_3S$, calculé %, C 67,62; H 5,92; trouvé %, C 67,85; H 6,24.

3 H, N-*tosyl diméthoxy*-7.8 *tétrahydro*-1.2.4.5 *benzazépine*-3 *one*-1 (VI*a*) : Cristaux incolores cristallisables dans l'éthanol à 95° ou l'acide acétique. F 211°. $C_{19}H_{21}NO_5S$, calculé %, C 60,78; H 5,64; N 3,73; S 8,54; trouvé %, C 60,98; H 5,69; N 3,79; S 7,95.

Dinitro-2.4 *phénylhydrazone de* (VI*a*) : Cristaux orangés cristallisables dans l'acide acétique. F (déc.) 235-238°. $C_{25}H_{25}N_5O_8S$, calculé %, C 54,04; H 4,54; N 12,61; S 5,77; trouvé %, C 54,07; H 4,73; N 12,53; S 5,77.

3H, N-*tosyl diéthoxy*-7.8 *tétrahydro*-1.2.4.5 *benzazépine*-3 *one*-1 (VI*b*) : Cristaux incolores cristallisables dans l'éthanol à 95° ou l'acide acétique. F 127°. $C_{21}H_{25}NO_5S$, calculé %, C 62,51; H 6,25; N 3,47; S 7,95; trouvé %, C 62,85; H 6,44; N 3,01; S 7,70.

3H, N-*tosyl diméthoxy*-7.8 *tétrahydro*-1.2.4.5 *benzazépine*-3 *ol*-1 (VII) : Cristaux incolores sans F définie; deviennent pâteux à partir de 100° environ. $C_{19}H_{23}NO_5S$, calculé %, C 60,47; H 6,14; N 3,71; S 8,49; trouvé %, C 60,34; H 6,18 ;N 3,79; S 8,30.

3H, N-*tosyl diméthoxy*-7.8 *dihydro*-4.5 *benzazépine*-3 (VIII) : Cristaux incolores cristallisables dans l'éthanol à 95°. F 143°. $C_{19}H_{21}NO_4S$, calculé %, C 63,50; H 5,87; N 3,90; S 8,92; trouvé %, C 63,68; H 5,97; N 3,86; S 8,77.

N-*tosyl tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* (II) : F 145° [1]. $C_{16}H_{17}NO_2S$, calculé %, C 66,87; H 5,96; N 4,87; S 11,16; trouvé %, C 66,96; H 5,99; N 4,83; S 11,36.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

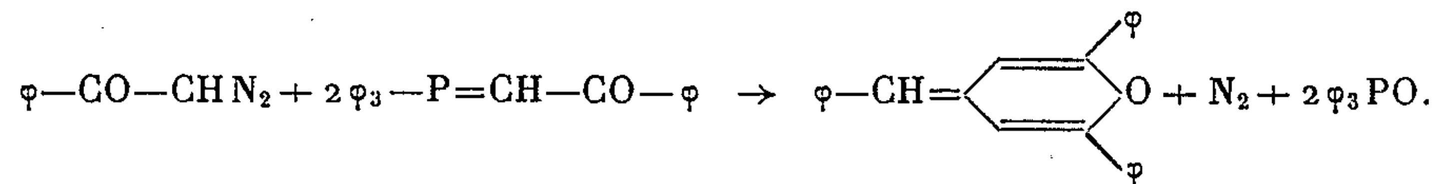
[1] G. R. PROCTOR et R. H. THOMSON, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2302.

(*Pharmacie centrale des Hôpitaux de Paris,*
47, quai de la Tournelle, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation des méthylènes 4-pyrannes substitués par action des acylméthylènetriphénylphosphoranes sur les chlorures d'acides et sur les cétones alléniques.* Note (*) de Mme **Helena Strzelecka**, MM. **Michel Simalty-Siemiatycki** et **Charles Prévost**, présentée par M. Marcel Delépine.

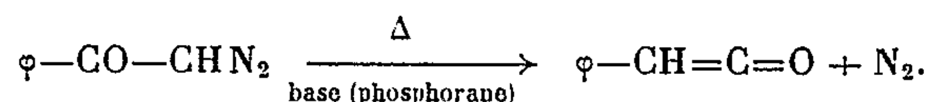
Pour montrer qu'au cours de leur réaction avec les acylméthylènetriphénylphosphoranes les diazocétones engendrent intermédiairement des cétènes qui sont à l'origine de la réaction. Nous avons montré que celle-ci s'opère avec de meilleurs rendements par utilisation des chlorures d'acides et d'une quantité supplémentaire de phosphorane. Il est montré que l'une des étapes intermédiaires est l'addition des phosphoranes à une cétone allénique. Deux phénacylidènes pyrannes ont été synthétisés.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons démontré la structure du produit de la réaction entre le benzoyldiazométhane et le benzoylméthylènetriphénylphosphorane ([2]); ce produit est le diphényl-2.6 benzylidène-4 pyranne :

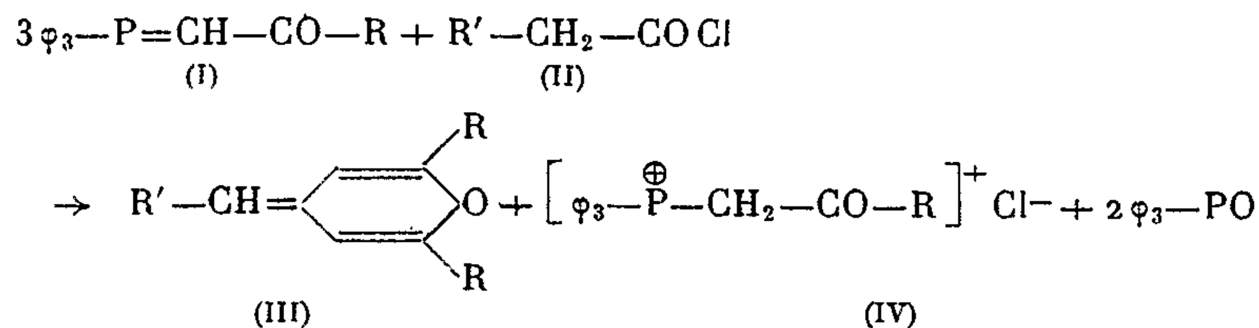


Nous avons montré également, par l'intermédiaire de réactifs possédant des radicaux aromatiques substitués, que les aryles en 2 et 6 ont pour origine les phosphoranes.

Il nous semblait très vraisemblable que le fragment φ—CH=C< de la structure du benzylidènepyranne soit engendré par le phénylcétène qui prend naissance par transposition de Wolff ([3]).



Les cétènes monosubstitués étant difficilement isolables, nous avons cherché à les obtenir dans le milieu réactionnel, ceci en vue d'apporter la preuve de la réalité de la transposition ci-dessus. On sait que les chlorures d'acides sous l'action des bases peuvent donner des cétènes ([4]). Théoriquement il suffisait de prendre au lieu de 1 mole de diazocétone 1 mole de chlorure d'acide et 1 mole de phosphorane. Mais, pour que la réaction reste comparable, il faut utiliser, en fait, 3 moles de phosphorane.



Nous envisageons pour la formation des cétènes un processus circulaire

$$(I) + (II) \rightarrow Cl^- \rightarrow \left[\varphi_3\overset{+}{P}\text{—CH} \ldots \overset{R}{C}\text{—O} \ldots C\text{=O} \ldots H\text{—CHR} \right]^+ \rightarrow (IV) + \underset{(V)}{R'\text{—CH=C=O}}$$

semblable à celui déjà proposé pour l'α-élimination d'hydracide dans l'action du bromure de phénacyle sur le benzoylméthylènetriphénylphosphorane ([5]).

Les rendements de la formation des composés (III) par la méthode ci-dessus sont même supérieurs à ceux obtenus avec les diazocétones surtout si R′ est aromatique :

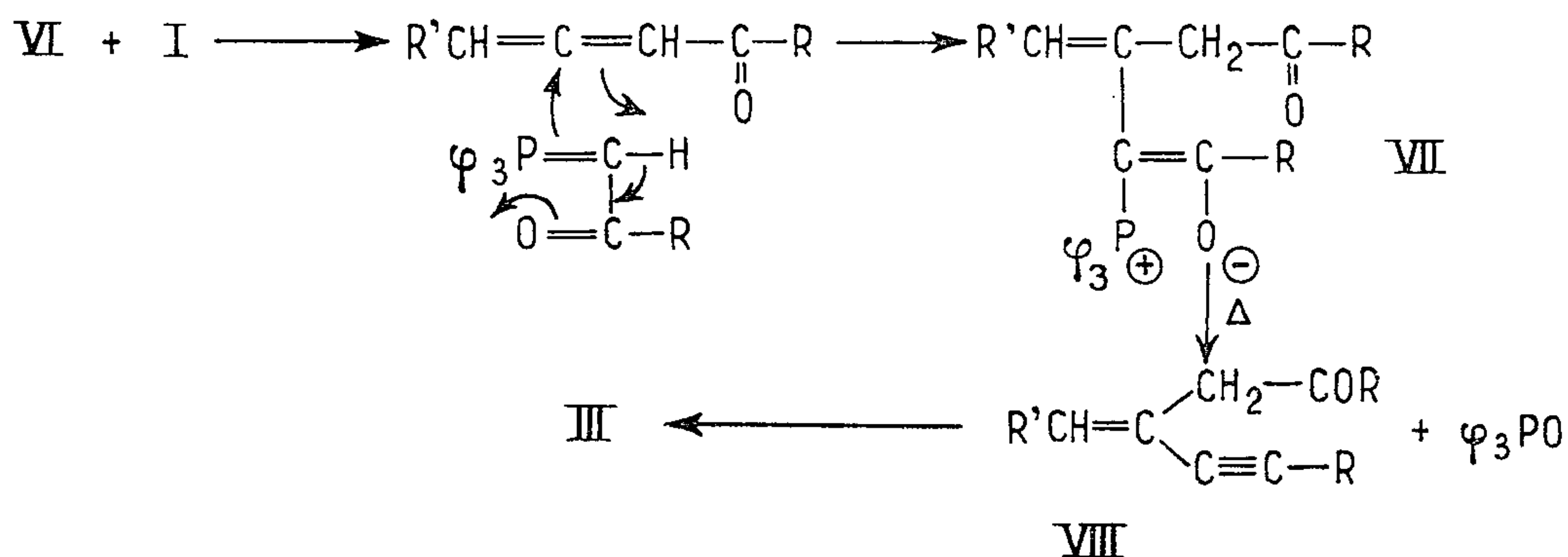
pour $R = \varphi$ et $R' = \varphi$: 67 % au lieu de 55-60 %;

pour $R = C_6H_5Br$ et $R' = \varphi$: 78 % au lieu de 60 %.

Nous avons pu isoler, sous forme de son perchlorate fondant à 163°, un pyranne où R′ est le radical undécyle, ceci avec un faible rendement, bien que la minéralisation du chlore soit presque quantitative.

Que la réaction soit conduite à partir de la diazocétone ou du chlorure d'acide, elle fait appel à la même suite d'étapes intermédiaires. Nous l'envisageons ainsi :

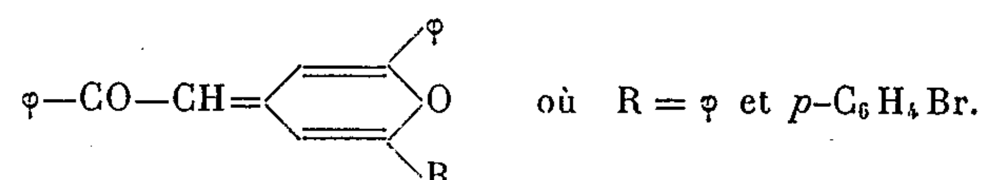
$$V + I \longrightarrow \underset{VI}{R'CH{=}C{=}CHCOR} + \varphi_3PO$$



La formation des composés alléniques par action des P-ylènes est connue depuis longtemps. Wittig et Haag ont publié récemment un mémoire concernant cette réaction ([6]).

La phosphobétaïne énolique (VI) étant un acylméthylènetriphénylphosphorane substitué en α du carbonyle perdrait 1 mole d'oxyde de phosphine pour engendrer une triple liaison. Des cas analogues ont déjà été signalés ([7]). Pour montrer la formation du pyranne (III) à partir de la cétone (V) nous

avons fait appel au dibenzoylallène ([8]) φ—CO—CH=C=CH—CO—φ qui nous a permis d'obtenir avec les phosphoranes correspondants deux phénacylidènes pyranes.



Le premier fond à 157°. Son perchlorate fond à 208° (température de fusion instantanée : 220°), et la pyridine correspondante à 137°. Le second fond à 164° et la pyridine correspondante à 186°. (Les températures de fusion ont été déterminées au microscope à platine chauffante.)

D'autres preuves à l'appui des mécanismes proposés seront publiées ultérieurement.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) H. Strzelecka, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 731.

(2) H. Strzelecka, M. Simalty-Siemiatycki et C. Prévost, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 696.

(3) L. Wolff, *Ann. Chem.*, 394, 1912, p. 25; W. E. Bachman et W. S. Struve, *Organic Reaction*, I, New York, 1942, p. 39.

(4) W. E. Hanford et J. C. Sauer, *Organic Reaction*, II, New York, 1946, p. 124.

(5) H. Strzelecka, M. Simalty-Siemiatycki et Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 9.

(6) G. Wittig et A. Haag, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1535.

(7) S. T. D. Gough et S. Trippett, *Proc. Roy. Soc.*, 1961, p. 302.

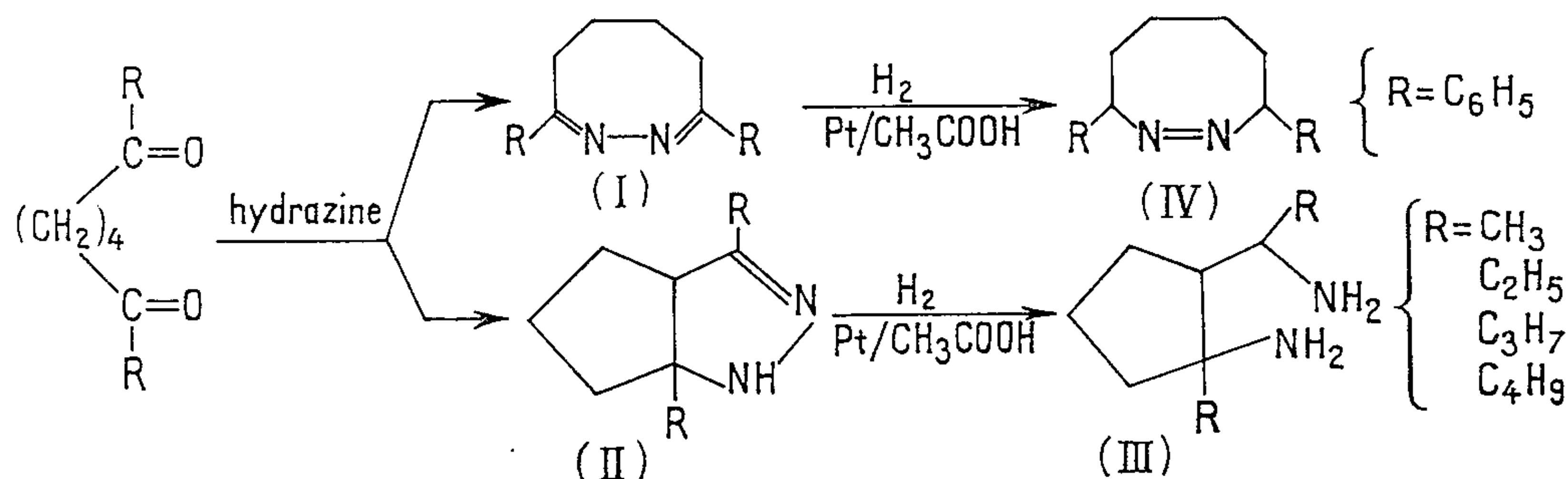
(8) F. Gaudemar-Bardonne, *Ann. Chim.*, 13e série, 3, 1958, p. 52.

(Laboratoire de Chimie organique, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation des ε dicétones. Obtention d'[alcoyl-2 amino-2 cyclopentane]-1 alcoylamines.* Note (*) de M. **Jean Kossanyi**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les ε dicétones subissent, sous l'action de l'hydrazine, une cyclisation en dialcoyl-1.4 diaza-2.3 $\Delta_{3.4}$-bicyclo-(3, 3, 0) octane d'une grande instabilité. Leur hydrogénation, sur platine dans l'acide acétique, provoque l'ouverture du cycle entre les atomes d'azote, pour donner des [alcoyl-2 amino-2 cyclopentane]-1 alcoylamines qui présentent deux fonctions basiques différentes.

L'action de l'hydrazine sur les β et γ dicétones est connue depuis fort longtemps [(1) à (5)]. La réaction s'effectue par introduction de l'hydrate d'hydrazine, à la température ordinaire, dans une solution alcoolique de la dicétone; cette réaction n'a été étendue aux ε dicétones qu'en 1957, par De Vries qui l'appliqua au (paradiméthoxy)-dibenzoylbutane (6), puis en 1959 par Overberger et ses collaborateurs au dibenzoyl-1.4 butane [(7), (8)]. Dans les deux cas, on obtient le composé diaryl-3.8 diazo-1.2 cyclooctadiène-2.8 (I) d'une grande stabilité.



A. *Dialcoyl-1.4 diaza-2.3 $\Delta_{3.4}$-bicyclo-(3,3,0) octanes* (II). — En modifiant les conditions expérimentales (on utilise pour cela la pyridine comme solvant et le chlorhydrate d'hydrazine au lieu de l'hydrate), nous avons pu obtenir avec les ε dicétones, lorsque R est un radical alcoyle, la cyclisation en dialcoyl-1.4 diaza-2.3 $\Delta_{3.4}$-bicyclo-(3, 3, 0) octane (II), tandis qu'on aboutit au diphényl-3.8 diaza-1.2 cyclooctadiène-2.7 (I) lorsque $R = C_6H_5$. La réaction est menée à reflux de pyridine pendant 3 h, et l'on introduit, pendant ce même temps, la quantité théorique de carbonate de potassium pour libérer l'hydrazine de son chlorhydrate. On refroidit, puis on filtre rapidement et l'on chasse la pyridine sous vide avant de distiller.

Les composés obtenus (II) sont d'une grande instabilité. Ils se décomposent dès 35°, en présence d'oxygène avec formation de volutes de fumée. Leur manipulation est, de ce fait, rendue délicate et leur conservation très précaire. Les spectres de résonance magnétique nucléaire des composés (I) et (II) sont totalement différents. Les composés (II) présentent tous, vers $\delta = 5{,}3.10^{-6}$, une raie due au proton sur l'azote

en 2 et cette raie se déplace tout en s'élargissant après addition d'eau lourde. Le proton en 5 se trouve à $\delta = 2,70.10^{-6}$ et se présente sous forme d'un triplet du fait de son couplage avec les deux protons en 6 (J = 5,4 c/s), chacune des raies étant, pour le terme le plus simple ($R=CH_3$) elle-même constituée par un quadruplet dû au couplage lointain avec le méthyle en 4 (J = 0,9 c/s); toujours dans le cas où $R = CH_3$, le groupement méthyle en 4 se présente à $\delta = 1,77.10^{-6}$ sous la forme de deux raies dues au couplage lointain (J = 0,9 c/s) avec le proton en 5, tandis que le méthyle en 1, non couplé, se trouve à $\delta = 1,25.10^{-6}$. Les six protons en 6, 7 et 8 donnent un massif de raies centré à $\delta = 1,62.10^{-6}$. [Les déplacements chimiques δ sont donnés en parties par million ($.10^{-6}$), par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne, et les constantes de couplage J en cycles par seconde]. Les spectres ont été pris au laboratoire avec un appareil « Varian A 60 ».

B. [*Alcoyl-2 amino-2 cyclopentane*]-1 *alcoylamines* (III). — Les produits (II) sont plus stables une fois hydrogénés, mais leur hydrogénation est difficile. Elle est impossible à faire par le palladium ou par le nickel, même sous une pression d'hydrogène de 100 kg/cm². Il faut, pour obtenir un résultat, opérer avec le noir de platine dans l'acide acétique; on fixe alors deux molécules d'hydrogène par molécule de produit; on chasse l'acide acétique sous pression réduite, puis on libère le composé (III) de son diacétate par une solution de soude concentrée. On extrait à l'éther et l'on sèche sur sulfate de sodium avant de distiller.

L'hydrogénation provoque la rupture de la liaison entre les deux atomes d'azote comme dans le cas de diverses pyrazolines [([11]), ([12])] et du carboxylate d'éthyle-3 pyrazoline ([10]); on obtient ainsi les [alcoyl-2 amino-2 cyclopentane]-1 alcoylamines (III) dont les constantes se trouvent dans le tableau I.

TABLEAU I.

Constantes des composés (I), (II), (III) *et* (IV).

Composé R.		ρ (%).	Formule brute.	Ébullition (°C/mm).	Indice de réfraction.	Analyses. Calculé %. C.	H.	N.	Trouvé %. C.	H.	N.
Méthyle	(II)....	76	$C_8H_{14}N_2$	96-97/17	1,4894/25	69,52	10,21	20,27	69,51	9,96	20,35
	(III)....	77	$C_8H_{18}N_2$	49/0,03	1,4751/26	67,55	12,76	19,70	67,66	12,65	18,91
Éthyle	(II)....	68	$C_{10}H_{18}N_2$	120-122/17	1,4879/22	72,24	10,91	16,85	72,27	10,93	16,73
	(III)....	73	$C_{10}H_{22}N_2$	56/0,05	1,4768/24	70,53	13,02	16,45	69,92	12,99	16,59
Propyle	(II)....	64	$C_{12}H_{22}N_2$	85-87/0,05	1,4816/25	74,17	11,41	14,42	74,23	11,10	14,38
	(III)....	74	$C_{12}H_{26}N_2$	112-114/0,4	1,4733/25	72,66	13,21	14,12	72,48	12,91	14,16
Butyle	(II)....	71	$C_{14}H_{26}N_2$	92-95/0,2	1,4807/23	75,61	11,79	12,60	75,39	11,56	12,78
	(III)....	78	$C_{14}H_{30}N_2$	107-108/0,2	1,4724/23	74,27	13,36	12,37	73,98	13,46	12,29
Phényle	(I).....	95(*)	$C_{18}H_{18}N_2$	F 136° (*)	-	82,40	6,92	10,68	82,32	6,97	10,90
	(IV)....	88	$C_{18}H_{20}N_2$	F 89-90°	-	81,77	7,62	10,61	81,83	7,63	10,71

(*) On donne : F 136-137°; ρ = 87 % ([8]).

Les spectres de résonance magnétique nucléaire des composés (III) possèdent tous un proton à $\delta = 3{,}14.10^{-6}$ constitué soit par huit raies soit par six raies suivant que R = CH_3 ou C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9; dans le cas le plus simple, R = CH_3, ce proton (en position 1 sur l'alcoylamine) est donc constitué par huit raies provenant du couplage avec le méthyle en 2 (J = 6,6 c/s) de l'éthylamine et avec le proton en position 1 sur le cyclopentane (J = 3,0 c/s); le méthyle en 2 de l'éthylamine est constitué par un doublet (J = 6,6 c/s) à $\delta = 1{,}03.10^{-6}$; le méthyle en position 2 sur le cyclopentane donne deux raies, l'une à $1{,}16.10^{-6}$ et l'autre à $1{,}27.10^{-6}$ correspondant aux deux isomères de position du CH_3 sur le cycle; une raie à $1{,}25.10^{-6}$ (quatre protons) est déplacée par addition d'eau lourde; elle correspond donc aux quatre protons sur les deux azotes; les protons des CH_2 ainsi que l'hydrogène en 1 du cyclopentane donnent un massif de raies centré à $\delta = 1{,}56.10^{-6}$.

Notons que dans le cas du diphényl-3.8 diazo-1.2 cyclooctadiène-2.8, on obtient, par hydrogénation, non pas le dérivé saturé, mais le diphényl-3.8 diazo-1.2 cyclooctène-1 (IV).

C. *Titrage acidimétrique des composés* (II) *et* (III). — Les courbes de titrage acidimétrique par HCl N/10 des produits (II) et (III) montrent dans le cas des composés (II), une seule discontinuité correspondant à une seule fonction basique par molécule.

On déduit la masse moléculaire des produits (II) :

	R			
	Méthyle.	Éthyle.	Propyle.	Butyle.
M calculée	138	166	194	222
M trouvée	140	183	211	237
pK	4,62	4,70	4,96	4,94

Les produits (III) présentent, pour leur part, deux discontinuités correspondant à la neutralisation successive des deux fonctions basiques de la molécule dont les pK sont fort différents l'un de l'autre mais assez semblables à ceux trouvés pour la pipérazine (9,70 et 5,60) [([13]) à ([15])].

Nous avions déjà montré, en collaboration, que les ε diamines ne présentent qu'une seule discontinuité ([16]).

On déduit par les deux neutralisations, les masses moléculaires suivantes :

	R.			
	Méthyle.	Éthyle.	Propyle.	Butyle.
M calculée	142	170	198	222
M trouvée, 1re neutral.	149	175	214	236
M trouvée, 2e »	143	177	203	252
pK_1	9,96	10,18	10,32	10,18
pK_2	6,86	6,52	6,66	6,48

Les produits (I) et (IV) ne présentent aucune fonction basique, confirmant ainsi que dans ces molécules aucun proton n'est fixé à l'azote.

(*) Séance du 8 juillet 1963.
(1) ROSENGARTEN, *Liebigs Ann. Chem.*, 279, 1894, p. 237.
(2) A. SMITH, *Liebigs Ann. Chem.*, 289, 1895, p. 310.
(3) PAAL et DENKS, *Ber.*, 39, 1903, p. 491.
(4) E. E. BLAISE, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1324.
(5) C. G. OVERBERGER et J. G. LOMBARDINO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2317.
(6) J. M. VAN DER ZANDEN et G. DEVRIES, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 1159.
(7) C. G. OVERBERGER, J. G. LOMBARDINO, I. TASHLICK et R. G. HISLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2662.
(8) C. G. OVERBERGER et I. TASHLICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 217.
(9) J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER et H. J. BERNSTEIN, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw Hill Book Company, New-York, 1959, p. 392.
(10) H. E. CARTER, F. R. VAN ABEELE et J. W. ROTHROCK, *J. Biol. Chem.*, 178, 1949, p. 325.
(11) A. N. KOST, G. A. GOLUBEVA et R. G. STEPANOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, n° 7, 1962, p. 2240.
(12) A. N. KOST, G. A. GOLBEVA et A. P. TERENT'EV, *Dok. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 129, 1959, p. 1300.
(13) G. SCHWARZENBACH et coll., *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 974.
(14) J. M. PAGANO, D. E. GOLDBERG et W. C. FERNELIUS, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1062.
(15) P. PAOLETTI, M. CIAMPOLINI et A. VACCA, *J. Phys. Chem.*, 67, n° 5, 1963, p. 1065.
(16) J. WIEMANN et J. KOSSANYI, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 649.

(Laboratoire de Chimie organique structurale, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformations en milieu alcalin d'un déhydrodimère de la phényl-2 indanedione-1.3.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Philippe Aubrun**, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'action de la potasse dans des conditions diverses sur le déhydrodimère V de la phényl-2 indanedione-1.3.1, conduit à trois composés : l'un, neutre, IX; les deux autres, acides, X et XI. Les structures de ces composés indaniques sont établies, dans le cas de IX, par spectrographie infrarouge et, dans le cas des acides X et XI, par autoxydation et par oxydation de leurs produits de déshydratation, l'acide XII et l'ester XIII.

Les diaryl-2.2 indanediones-1.3 ont une grande tendance à se couper en milieu alcalin ainsi que le montrent nos récents résultats [(1), (2)] et l'hydrolyse facile par la potasse méthanolique tiède de la diphényl-2.2 indanedione-1.3, III, en un nouvel acide, IV, $C_{21}H_{16}O_3$, F_{inst} 120-121°. D'après les bandes relevées dans son spectre infrarouge (3) [ν_{OH} : 3 275 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$: 1730 cm^{-1}], cet acide IV, pour lequel les trois formes tautomères céto-acide IV *a*, γ-lactol IV *b* et énol-acide IV *c* peuvent être envisagées, doit, à l'état cristallisé, se trouver essentiellement sous la forme γ-lactol IV *b* [*voir* (4)].

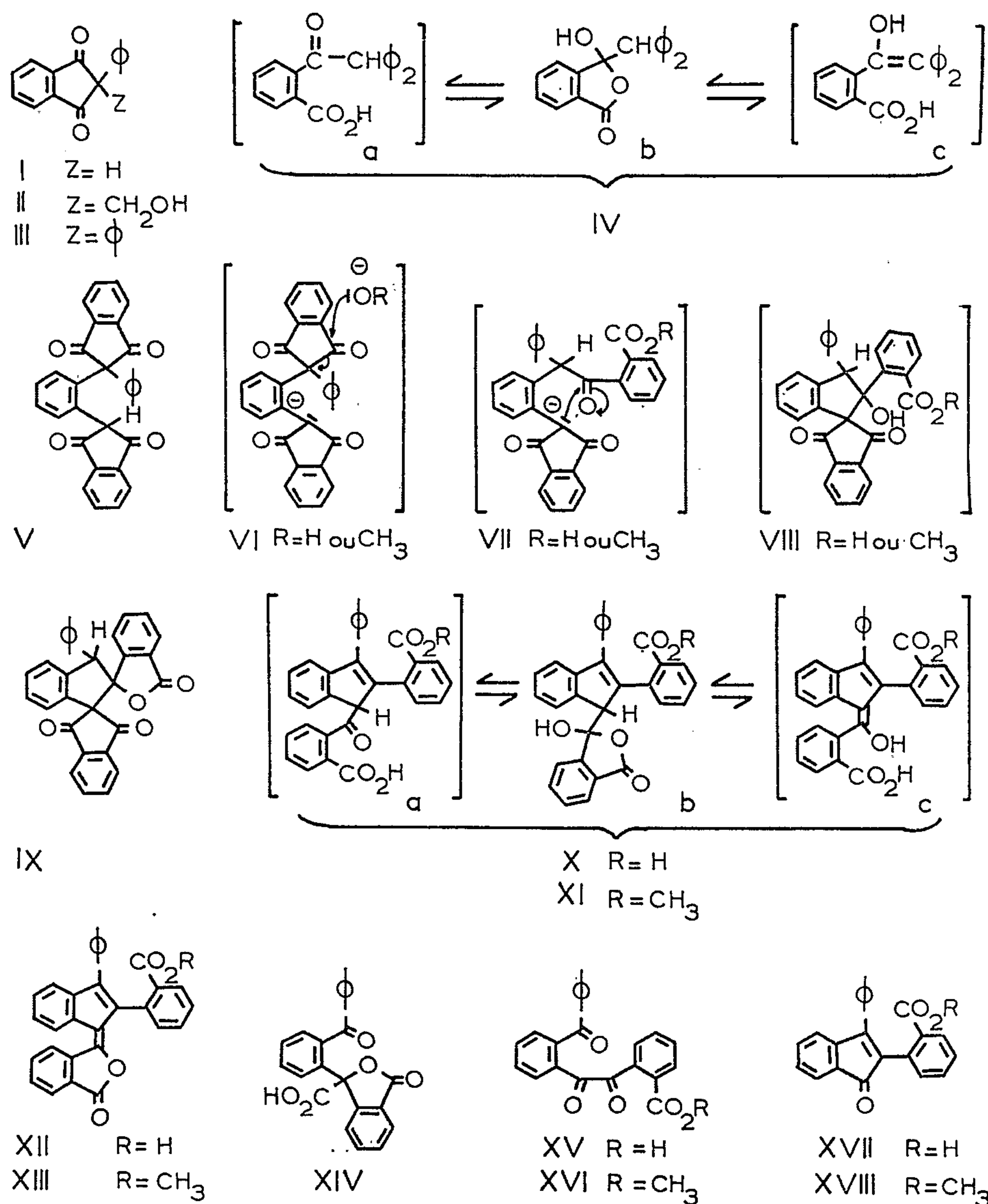
La coupure est évidemment beaucoup moins facile s'il n'y a plus qu'un seul substituant en position 2, comme c'est le cas pour la phényl-2 indanedione-1.3, I, et, si l'on est en présence d'un autre dérivé carbonylé, on peut alors s'attendre à des réactions de cétolisation. Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi en portant au reflux la phényl-2 indanedione-1.3, I, dans une solution de soude aqueuse saturée en trioxyméthylène. Il se forme dans ces conditions l'hydroxyméthyl-2 phényl-2 indanedione-1.3, I, II, $C_{16}H_{12}O_3$, F_{inst} 163-1.4°. Celle-ci redonne d'ailleurs I et du formaldéhyde par rétrocétolisation losqu'on la soumet à l'action des alcalis.

Ces deux comportements différents nous ont paru susceptibles d'expliquer l'essentiel des transformations complexes que subit sous l'action des alcalis le déhydrodimère V de la phénylindanedione I, car il présente simultanément dans sa structure les deux types d'indanediones précédents. On peut, en effet, supposer qu'après la dissolution conduisant au carbanion VI, les alcalis provoquent une ouverture de la partie diarylindanedione de VI avec formation transitoire d'un second carbanion, VII, dont la condensation cétolique intramoléculaire a pour résultat la formation d'un nouveau cycle indanique. L'aboutissement des deux opérations est le β-cétol hypothétique VIII, qui peut ultérieurement subir diverses modifications de structure de moindre importance.

En fait, l'action de la potasse méthylique sur le déhydrodimère V nous a fourni trois composés possédant le squelette indanique : l'un, neutre, auquel nous avons attribué la structure IX dérivant de VIII par une simple

lactonisation; les deux autres, acides, X et XI, qui résulteraient d'une déshydratation intracyclique de VIII avec ouverture hydrolytique simultanée du cycle de l'indanedione disubstituée.

Une action prolongée des alcalis transforme V en l'acide X; mais, dans des conditions plus modérées, il est possible d'isoler l'acide XI et aussi le produit neutre IX, bien que ce dernier soit lui-même très sensible à la saponification. Ainsi, l'acide X est avantageusement préparé (Rdt 70 %) par reflux durant 3 h de V dans la potasse aqueuse additionnée d'un peu de méthanol pour favoriser la dissolution.



L'acide XI est le seul composé obtenu (Rdt 82 %) lorsqu'on soumet V à l'action de CH_3ONa en solution dans CH_3OH; il donne l'acide X par un reflux de 3 h dans la soude aqueuse.

Le produit neutre IX n'a pu être isolé qu'en faible rendement (inférieur à 35 %), à côté de l'acide XI (Rdt 39 %), du mélange complexe recueilli après un reflux juste suffisant (5 mn) dans la potasse méthanolique pour avoir une transformation intégrale de V; il est rapidement converti en acide X par action ultérieure de la potasse méthanolique tiède.

Les raisons qui nous ont conduits à retenir les structures X et XI pour les deux composés acides sont les suivantes :

Le titrage acidimétrique montre d'abord que l'acide X, $C_{30}H_{20}O_5$, F_{inst} 223-225° (décomp.), est un diacide alors que XI, $C_{31}H_{22}O_5$, F_{inst} 212-213° (décomp.), ne porte qu'une seule fonction acide. L'action d'une molécule de diazométhane transformant principalement X en XI, on peut en déduire en outre que XI est un monoester méthylique du diacide X; ceci ne semble pas étonnant car XI ne se forme que dans les conditions où l'attaque peut être imputée au nucléophile CH_3O^-. La fonction acide de XI et l'une des deux fonctions acide de X doivent se trouver, au moins à l'état cristallisé, sous la forme γ-lactol, car on retrouve, dans les spectres infrarouges des deux composés, les bandes qui peuvent être attribuées à la fonction γ-lactol ([4]) [pour X, ν_{OH} : 3 220 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$: 1742 cm^{-1}; pour XI, ν_{OH} : 3 250 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$: 1737 cm^{-1}]. Cette fonction γ-lactol (*b*), l'une des trois formes tautomères possibles, à côté de la forme céto-acide (*a*) et de la forme énol-acide (*c*), doit correspondre à la partie indanedione disubstituée de VIII qui s'est trouvée clivée par les alcalis.

Dans diverses conditions (chaleur, anhydride acétique en pyridine, H_2SO_4 concentré), les deux acides X et XI se déshydratent aisément pour donner chacun un produit rouge : à partir de X, on isole un acide, $C_{30}H_{18}O_4$, F_{inst} 272-274°; à partir de XI, un produit neutre, $C_{31}H_{20}O_4$, F_{inst} 211-213°; le second est l'ester méthylique du premier puisqu'il en dérive par action du diazométhane. L'oxydation permanganique de ces deux composés dans l'acétone permet de leur assigner respectivement les structures XII et XIII (où les groupements phtalide et indène ont été arbitrairement représentés en position cis par rapport à la double liaison exocyclique). En effet, elle détermine deux coupures au niveau des doubles liaisons : la première sépare le motif phtalide qu'on retrouve sous forme d'acide ou d'anhydride phtalique; la seconde ouvre le cycle de l'indène et conduit aux mêmes corps que ceux qui ont été respectivement obtenus dans une oxydation analogue de l'acide diphénylindone carboxylique XVII et de son ester méthylique XVIII, à savoir l'acide XIV, produit du réarrangement benzilique de l'acide XV non isolé [*voir* ([2])], à partir de XII comme de XVII, et l'ester possédant un groupement α-dicétonique XVI, à partir de XIII comme de XVIII.

Par simple dissolution dans la soude N, l'acide rouge XII fixe les éléments de l'eau pour se retransformer en diacide X (Rdt 83 %); par le même processus, l'ester rouge XIII redonne l'acide ester XI (Rdt 72 %), mais la

réaction, plus difficile, nécessite un reflux de 2 h dans la potasse hydrométhanolique. Le fait qu'on n'obtienne pas, là aussi, le diacide X tient à la notable résistance des fonctions ester de XI et de XIII à la saponification, déjà constatée dans le cas de XI lors de sa préparation. On peut conclure de ces résultats que les acides primitifs X et XI possèdent le même squelette carboné que les composés rouges, en particulier la même cyclisation indanique.

Ces transformations réversibles déshydratation-réhydratation ne permettaient cependant pas de localiser avec sûreté la double liaison dans les acides X et XI, car elles sont compatibles avec l'une et l'autre des deux positions possibles, 1-2 et 2-3. La preuve que cette double liaison se trouvait en 2-3 nous a été fournie par la dégradation des acides X et XI, en acide phtalique d'une part et acide XVII d'autre part, lorsqu'on les soumet à une autoxydation dans le benzène bouillant suivie d'un court reflux dans la soude N. Cette réaction s'interprète par la décomposition alcaline d'un hydroperoxyde formé intermédiairement sur le carbone indénique 1 (avec, en plus, saponification simultanée de la fonction ester dans le cas de l'acide ester XI).

Quant au produit neutre IX, $C_{30}H_{18}O_4$, F_{inst} 262-263°, la structure que nous lui avons attribuée repose sur sa transformation ultérieure par les alcalis en diacide X et sur l'examen de son spectre infrarouge qui traduit la présence d'un groupement indanedione-1.3 ($\nu_{C=O}$: 1736 et 1702 cm^{-1}) et d'une fonction γ-lactone ($\nu_{C=O}$: 1774 cm^{-1}). C'est la présence de ce groupement indanedione disubstitué qui justifie la labilité de IX en milieu alcalin.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) J. Rigaudy et Ph. Aubrun, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2372.

(2) J. Rigaudy et Ph. Aubrun, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3143.

(3) Les spectres infrarouges ont été pris à l'état de poudre en suspension dans l'huile de vaseline au moyen d'un spectrophotomètre enregistreur « Perkin-Elmer modèle 221 ».

(4) J. P. Grove et H. A. Willis, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 877.

(Laboratoire de Chimie organique
de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

GÉOLOGIE. — *Position anormale du socle granitisé des Hajar Dekhen sur la série d'Akjoujt et participation de ce socle à l'édification des Mauritanides hercyniennes (Mauritanie occidentale).* Note (*) de MM. **Robert Giraudon** et **Jean Sougy**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Situés à l'Ouest d'Akjoujt, le granite des Hajar Dekhen et les gneiss associés ont été écrasés et laminés suivant des plans très peu pentés. Poussés vers le Nord-Est, ils reposent par l'intermédiaire de brèches, de mylonites et d'écailles sur la Série d'Akjoujt. Ils appartiennent vraisemblablement au socle précambrien et, comme la Série d'Akjoujt, ont participé à l'édification des Mauritanides hercyniennes.

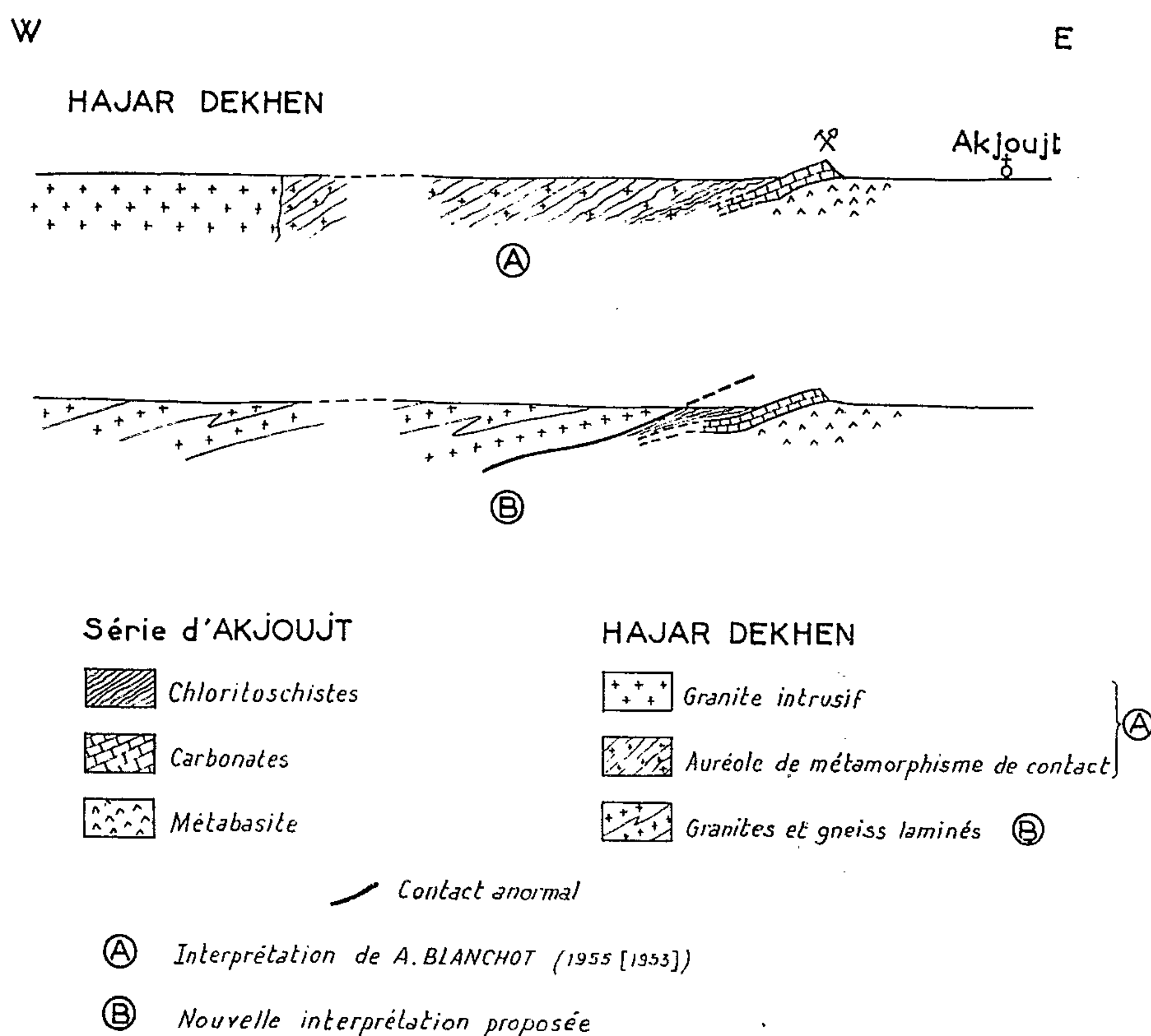
Le granite des Hajar Dekhen a été décrit par A. Blanchot ([1]) comme intrusif dans la Série d'Akjoujt à une quinzaine de kilomètres à l'Ouest de cette localité. Dans cette interprétation, les gneiss, les pyroxénites, les cipolins, etc., qui l'entourent sont considérés comme une auréole de métamorphisme de contact. L'âge de l'intrusion serait compris entre le Cambrien (sédimentaire de l'Adrar) et le Birrimien, auquel appartiendrait la Série d'Akjoujt. Pour J.-P Bassot et J. Delpy ([2]) cette dernière est en fait cambro-ordovicienne, ce qui repose le problème de l'âge du granite, dès lors post-ordovicien. Les âges absolus ([3]) calculés par M. Bonhomme ([4]) semblent confirmer cette interprétation. Mais en 1961, cette dernière a été remise en question par F. Tessier, R. Dars et J. Sougy ([5]) qui considèrent que la Série d'Akjoujt « est charriée sur un autochtone sédimentaire attribuable au Paléozoïque et considéré jusqu'ici comme la base de la série. Les granites du type Hajar Dekhen... pourraient représenter des fenêtres du socle sous le charriage ». Enfin pour J.-P. Destombes et J.-P. Spindler ([6]), les Hajar Dekhen représentent un horst du vieux socle granitisé dont la surrection a entraîné, en direction du Nord-Est et du Sud-Ouest, une tectonique d'écoulement par gravité de la couverture akjoujtienne.

Une étude du granite des Hajar Dekhen et de ses contacts avec la Série d'Akjoujt nous a permis de faire les observations suivantes :

1° Les granites des Hajar Dekhen présentent presque toujours des marques d'étirement, de mylonitisation, de « bréchification » ou de cisaillement. Ils ont des textures œillées, amygdalaires ou rubanées et une schistosité nette. Au microscope, les structures, au minimum très cataclastiques, sont souvent mylonitiques, fluidales et accompagnées de recristallisations partielles des feldspaths. A l'échelle de l'affleurement, on remarque de minces niveaux subhorizontaux, souvent gris ou noirs, plus inten-

sément mylonitiques. Concordants ou recoupant légèrement la schistosité, ils représentent des plans de glissement.

2° Comme l'avait déjà remarqué A. Blanchot ([1]), les granites des Hajar Dekhen et les gneiss associés occupent le centre d'une structure synclinale dont l'axe approximativement Est-Ouest s'ennoie doucement vers l'Ouest et dont les bords sont constitués de chloritoschistes et de métabasites de la Série d'Akjoujt. Dans cette structure très ouverte, les pendages sont



généralement faibles. Ils ne dépassent 45° que lorsque se produisent des complications dues à des plis secondaires, déversés vers le Nord-Est, l'Est ou le Sud-Est.

3° Les linéations d'étirement sont très fréquentes et ont une direction approximativement Sud-Ouest - Nord-Est.

4° Le contact entre la Série d'Akjoujt et les granites des Hajar Dekhen peut être suivi pendant 80 km sur presque tout le pourtour de la structure synclinale. Il s'effectue en apparente concordance et, fait remarquable, ce sont toujours les mêmes faciès pétrographiques qui marquent la limite : d'un côté des granites migmatitiques écrasés et laminés, qui contiennent des fantômes d'amas pegmatitiques, de l'autre des séricitoschistes et

chloritoschistes qui bordent les métabasites. Souvent granites migmatitiques et chloritoschistes alternent sur plusieurs centaines de mètres, séparés par des plans faillés peu pentés.

5° Une tranchée de 1 m de profondeur, sur le flanc sud de la structure (14°40′06″ W, 19°39′50″ N), montre l'enfoncement des chloritoschistes *sous* les granites écrasés. Le contact est marqué par une brèche qui contient des éléments des deux roches et dont la puissance ne dépasse pas 10 cm.

6° La fermeture de la structure synclinale se fait à 1 km au Sud-Ouest du gisement cuprifère du Guelb Mogrein, qui a été reconnu par des sondages jusqu'à une profondeur de 300 m. Ceux-ci ont montré que métabasites, chloritoschistes et carbonates plongeaient doucement vers le Sud-Ouest. Le sondage le plus occidental (Micuma K 53) suggère que ce matériel akjoujtien se prolonge *sous* les granites écrasés.

7° Des petits lambeaux de granite très laminé flottent sur les schistes de la série d'Akjoujt à environ 5 km au Sud-Ouest de cette localité.

Ces observations peuvent s'interpréter ainsi :

1° Les granites des Hajar Dekhen et les gneiss qui les accompagnent ont été soumis à des efforts tangentiels importants, dirigés en moyenne vers le Nord-Est. Ces efforts ont engendré des plis couchés et des écailles comparables à ceux qui affectent la Série d'Akjoujt.

2° Granites et gneiss peuvent appartenir à un vieux socle granitisé qui aurait été repris dans une orogenèse tardive.

Si l'on rapproche ces hypothèses de celles faites par F. Tessier, R. Dars et J. Sougy ([5]), elles confirment la notion de tectonique tangentielle introduite par ces auteurs. Toutefois on doit abandonner pour les Hajar Dekhen l'hypothèse d'une fenêtre tectonique du socle autochtone sous un charriage. En effet, si ces granites et ces gneiss appartiennent vraisemblablement au socle, leur superposition à la Série d'Akjoujt implique qu'ils ont subi la même tectonique que celle-ci.

En outre les granites des Hajar Dekhen, sur lesquels M. Bonhomme ([4]) a mesuré des âges de 330 et 240 M. A. ne sont pas à notre sens des granites hercyniens, mais *des granites laminés lors d'une orogenèse hercynienne.*

Nous pouvons en conclure qu'à l'Ouest d'Akjoujt, le vieux socle granitisé est plissé suivant le même style tangentiel que la Série d'Akjoujt. Sous l'effet de poussées venues du Sud-Ouest, écailles et plis couchés de cette série sont venus déferler jusque sur le Paléozoïque autochtone qui recouvre le socle de l'Amsaga; le socle laminé des Hajar Dekhen constitue une unité tectonique supplémentaire venue se superposer à cet ensemble. Tout comme la Série d'Akjoujt, il a participé, dans cette région, à l'édification de la chaîne des Mauritanides ([6]) dont l'âge hercynien est corroboré par les mesures d'âge absolu.

Ainsi à quelques kilomètres l'un de l'autre, s'affrontent deux socles précambriens granitisés, dont l'un (Amsaga) s'est comporté en bloc rigide et l'autre (Hajar Dekhen) a subi une intense tectonique tangentielle d'âge hercynien.

(*) Séance du 17 juillet 1963.
(1) A. BLANCHOT, *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, Dakar, nº 17, 1955 (1953).
(2) J.-P. BASSOT et J. DELPY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3206.
(3) Ages des micas obtenus par la méthode rubidium-strontium.
(4) M. BONHOMME, *Thèse*, (*Annales Fac. Sc. Univ. Clermont-Ferrand*, nº 5, 1962.
(5) F. TESSIER, R. DARS et J. SOUGY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1186.
(6) J.-P. DESTOMBES et J.-P. SPINDLER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 3, 1961, p. 186-200.
(7) M. A. : abréviation pour millions d'années.
(8) J. SOUGY, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 73, 1962, p. 871-876.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières, Dakar*
et *Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Dakar.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Répartition des minéraux argileux dans les sédiments profonds de l'océan Indien.* Note (*) de MM. **Wladimir D. Nesteroff, Bruce C. Heezen** et **Germain Sabatier**, présentée par M. Jean Wyart.

L'association montmorillonite-illite-chlorite caractérise les sédiments profonds de l'océan Indien Sud et en fait l'homologue du Pacifique Sud. L'origine de ces minéraux argileux serait à rechercher dans l'altération des produits du volcanisme sous-marin.

L'examen de la partie « surface » d'une trentaine de carottes prélevées dans les bassins profonds de l'océan Indien par le bâtiment océanographique *Vema* du Lamont Geological Observatory, nous permet de présenter un essai de répartition des minéraux argileux dans ces dépôts profonds. La distribution géographique de notre échantillonnage est très large mais exclut évidemment les régions littorales. Les échantillons analysés comprennent des sédiments génétiquement très différents : argiles rouges, turbidites, boues à globigérines, etc. Malgré cela nous pouvons dégager quelques résultats généraux :

Le quartz dosé par diffraction des rayons X est peu abondant : 4 % en moyenne.

Les teneurs en calcite sont très variables, allant de quelques pourcent dans le cas des argiles rouges, à plus de 80 % pour les boues à globigérines.

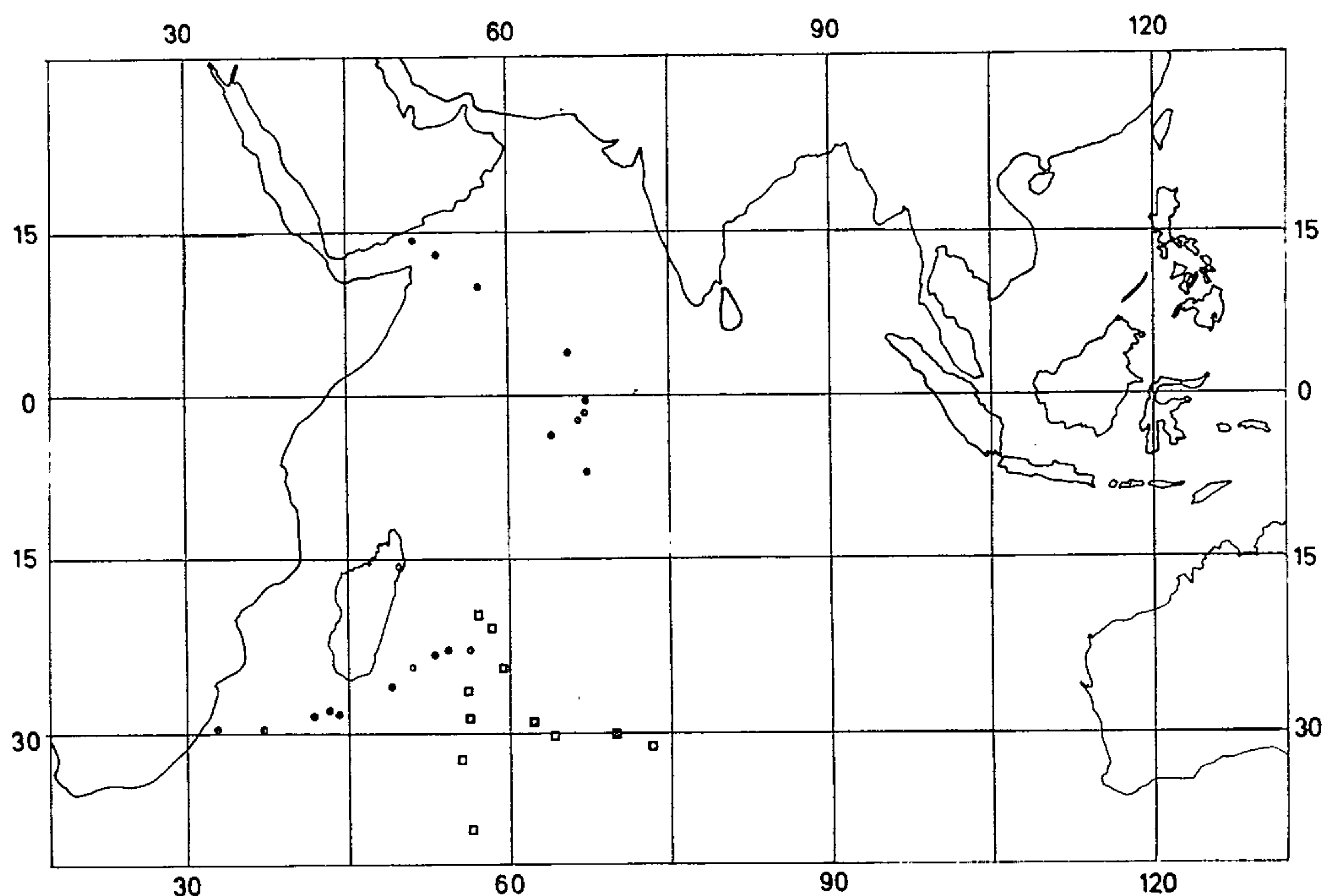


Fig. 1. — Position des stations.
(Cercles : 14[e] expédition; carrés : 16[e] expédition du *Vema*.)

Quelques échantillons, provenant de l'extrême Sud, sont très riches en spicules d'éponges et débris de diatomées, d'autres contiennent d'abondants cristaux d'augite et de feldspaths qui paraissent être des résidus de matériaux pyroclastiques.

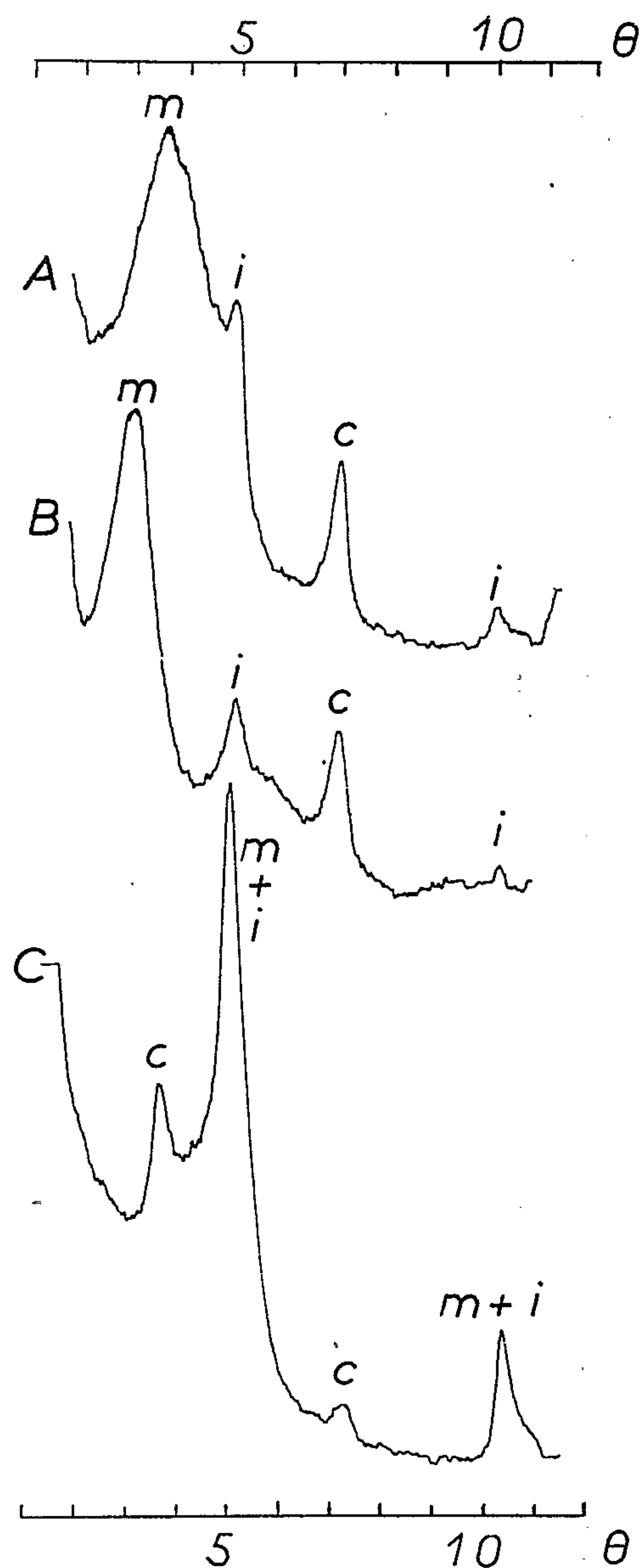


Fig. 2. — Diffractogramme aux petits angles de Bragg d'un échantillon type (plaquettes orientées, rayonnement Kα du cobalt). *i*, raies 00 *l*, de l'illite; *m*, de la montmorillonite; *c*, de la chlorite; A, échantillon naturel; B, traité à l'éthylène-glycol; C, chauffé à 550°C.

La fraction argileuse qui a été identifiée par diffraction des rayons X sur plaquettes orientées, contient de la montmorillonite, de l'illite et de la chlorite. La figure 2 montre trois diffractogrammes typiques, où l'on peut reconnaître les raies 00*l* caractéristiques de ces trois minéraux.

La kaolinite qui n'est pas apparente existe sur ces diffractogrammes cependant, mais toujours en faible quantité, comme on peut le voir après destruction de la chlorite et de la montmorillonite par traitement acide.

Les diffractogrammes de poudre montrent principalement les bandes à profil dissymétrique de la montmorillonite; leurs positions correspondent à une montmorillonite dioctaédrique.

En combinant les données des rayons X aux résultats fournis par les courbes thermogravimétriques, nous avons tenté d'évaluer les proportions relatives des minéraux argileux présents : on trouve ainsi qu'un échantillon moyen contient 45 % de montmorillonite, 30 % d'illite, le reste (25 %) représentant la chlorite et la kaolinite.

Ces proportions varient peu d'un échantillon à l'autre dans la zone Sud. Par contre, des fluctuations importantes se produisent dans la zone Nord où l'on observe de brusques accroissements localisés des teneurs en montmorillonite et en chlorite.

Nous pouvons donc dégager, dans l'océan Indien, deux grandes zones de sédimentation argileuse. Le Sud présente une grande analogie avec l'océan Pacifique Sud, décrit par J. Griffin et E. D. Goldberg (1). Dans ces deux bassins océaniques, l'apport terrigène est très limité (2) et l'origine des sédiments paraît surtout devoir être recherchée dans l'altération de produits du volcanisme sous-marin. Dans les argiles qui en résultent, c'est la montmorillonite qui domine.

Le nord de l'océan Indien, difficile à interpréter avec le faible échantillonnage dont nous disposons, semble par contre influencé par la proximité des grandes masses continentales de l'Afrique et de l'Asie.

En conclusion, c'est la présence d'une proportion importante de montmorillonite qui semble caractériser le Centre et le Sud de l'océan Indien. Ainsi, en utilisant un plus large échantillonnage, nos recherches modifient le premier tableau présenté par Mme Gorbounova (3).

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) GRIFFIN et GOLDBERG, *The Sea : Ideas and observations* (sous presse).

(2) REX et GOLDBERG, *Särtryck ur Tellus*, 10, 1958, p. 159.

(3) GORBOUNOVA, *Dokladi Akad. Naouk, S. S. S. R.*, 134, nº 4, 1960, p. 935; A. P. LISITZIN, *Troudi Akad. Naouk S. S. S. R.*, (Commission des sédiments auprès de la Section Géologie-Géographie), 1960, p. 124-174.

(*Laboratoire de Géologie dynamique et de Minéralogie de la Sorbonne, et Lamont Geological Observatory, New-York.*)

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Sur le crâne de l'homme fossile d'Ibalaghem (République du Mali)* (1). Note (*) de M. **Robert-P. Charles**, présentée par M. Jean Piveteau.

Un *calvarium* fossile a été découvert fortuitement au début de 1958, à 145 km au Nord — Nord-Est de Menaka, par 17°10'N et 2°30'E, par un militaire en manœuvre. Par la suite, ce sujet entra dans les collections de l'Institut Français d'Afrique Noire (2), et nous fut confié pour étude par M. R. Mauny, chef du Service archéologique de l'I. F. A. N., avec la bienveillante autorisation de son directeur, M. le Professeur Monod.

Ancienneté du sujet. — Malgré les démarches entreprises auprès du gouvernement du Mali, nous n'avons pu obtenir pour l'instant aucune précision sur le gisement qui a livré ce *calvarium.* Ainsi qu'il apparaît sur les premières photographies publiées (3), le sujet était recouvert d'une épaisse concrétion que nous avons dû enlever pour pouvoir étudier le crâne; la substance osseuse, profondément minéralisée, se trouve dans un état de fossilisation analogue à celui des sujets du Paléolithique supérieur ou du Mésolithique d'Europe. Nous avons prélevé des échantillons de concrétion que nous avons fait analyser par M. Guy Périnet : celle-ci est formée de gros éléments quartzeux englobés dans de la calcite, ce qui laisse supposer que le sujet a pu s'enliser dans une région alors marécageuse, ou a pu être inhumé dans une région devenue momentanément marécageuse par la suite. Dans les deux hypothèses, l'ancienneté du sujet doit être du même ordre que celle de l'homme d'Asselar, et se situer dans la phase humide qu'a connu le Sahara, un peu avant et pendant le Mésolithique (4).

Mensurations. — *Boîte crânienne :*

Diamètre antéro-postérieur	193
» bipariétal	136
» basio-bregmatique	144
» poro-bregmatique	124
» biauriculaire	117,5
» frontal maximal	117,5
» » minimal	97,5
Périmètre horizontal	538
Courbe transversale	318
» sagittale totale	392
» » frontale	131
» » pariétale	133,5
» » occipitale	127,5
Corde frontale	114,5
» pariétale	119,5
» occipitale	121
Longueur de la base	105,5
Trou occipital — longueur	35
Trou occipital — largeur	27

Massif facial :

Largeur maximale bizygomatique		123
» bimaxillaire		99.5
» interorbitaire		22,5
» biorbitaire externe		113
Hauteur de la face (Na-Pr)		68,5
Longueur de la face		111
Orbite droite	largeur	42.5
	hauteur	34
Orbite gauche	largeur	41,5
	hauteur	32.5
Nez	hauteur	49
	largeur	26.5
Voûte palatine	longueur	59
	largeur	39
Maxillaire externe	longueur	61
	largeur	68

Indices et caractéristiques :

Crânien	70.4	Dolichocrâne
Vertical au basion	74.6	Orthocrâne
Transverse »	105.8	Acrocrâne
Vertical au porion	64.3	Hypsicrâne
Transverse »	91.2	Acrocrâne
Fronto-frontal	82.9	Crêtes moyennement divergentes
» pariétal	71.7	Eurymétope
» sagittal	87.4	Orthométope
Cranio-facial transversal	90.4	Face étroite
» » structural	50.4	Métriène
Facial supérieur	55,7	Leptène
Interorbitaire	19.9	
Orbitaire droit	80,0	Mésoconque
» gauche	78.3	»
Nasal	54.1	Chamærhinien
Palatin	66.1	Leptostaphylin
Maxillo-alvéolaire	111.5	Mésuranique
Gnatique (Flower)	105.2	Prognathe
Trou occipital	77.1	

Capacité crânienne. — Pour ne pas compromettre la solidité du sujet et conserver le moulage endocrânien naturel qui pourra être examiné par un spécialiste, nous n'avons pas enlevé la concrétion de la face interne, et de ce fait le cubage direct a été impossible. Nous avons trouvé une capacité de 1530 ml en appliquant la formule de Lee et Pearson, et 1600 ml en appliquant la formule de Manouvrier (avec le paramètre 1,18 qu'on utilise généralement pour les sujets mâles d'Afrique occidentale).

Observations. — Le *calvarium* d'Ibalaghem appartient à un sujet masculin, dont l'âge peut être évalué de 35 à 40 ans.

Norma verticalis. — Boîte crânienne de type ovoïde; arcades zygomatiques et massif facial visibles. Suture coronale compliquée, dont les fines dentelures se sont déboîtées *post-mortem*; suture sagittale oblitérée sur presque toute sa longueur, apparemment compliquée sur ses deux-tiers postérieurs. Bosses pariétales bien développées; occiput saillant vers l'arrière.

Norma lateralis. — Profil régulièrement galbé. Front plutôt redressé, assez bombé; inflexion au niveau de l'obélion; dépression obélio-lambdatique s'étendant à la partie supérieure de l'occipital; dépression sous-iniaque délimitant un très net chignon.

Ptérions en forme de H, dans un état de synostose avancée; crêtes temporales relativement peu accusées, mais apophyses mastoïdes volumineuses, prolongées en arrière par des crêtes très nettes.

Norma occipitalis. — Voûte étroite, subcarénée. Suture lambdoïde compliquée; pas d'os wormiens; déjà profondément oblitérée sur les deux-tiers supérieurs.

Norma basilaris. — Trou occipital allongé; condyle gauche occupant une position légèrement antérieure par rapport au condyle droit. Oblitération de la suture basilaire parfaite. Empreintes musculaires de la nuque fortes; cavités glénoïdes larges.

Norma facialis. — Front moyennement divergent, large par rapport au crâne, régulièrement bombé; ligne métopique assez saillante. Glabelle large et volumineuse; arcades sourcillières et dépression de l'ophryon atténuées.

Massif facial. — La partie supérieure de la face, seule connue, est étroite par rapport au crâne, moyennement développée en hauteur, étroite dans ses proportions. Pommettes larges et assez saillantes; orbites moyennes, peu obliques. Nez large, avec base émoussée mais non dédoublée en gouttière comme cela se voit souvent chez les populations mélanodermes; nasion non déprimé et os nasaux peu redressés, ce qui donne à penser que le nez était épaté.

Voûte palatine allongée. L'arc dentaire, parabolique, ne comporte plus que les molaires droites, toutes trois constituées de quatre cuspides; M^1 très usée, laisse apparaître la pulpe en un point, M^2 assez usée, M^3 presque intacte. I^1d était tombée depuis longtemps car l'alvéole est oblitéré; toutes les autres dents ont été brisées au moment de la découverte du crâne. Anomalie remarquable, une quatrième molaire apparaît du côté droit en arrière, la couronne, poussée en situation rétrograde, présente les mêmes caractères anatomiques que la M^3. Du côté gauche, la même anomalie paraît se présenter; la molaire surnuméraire n'est point poussée hors de son alvéole, mais la paroi ayant cédé en un point, le bourgeon est visible en un endroit où il est impossible que ce soit une racine de M^3.

Le prognathisme facial est sensible et le prognathisme sous-nasal très net.

TYPE DE L'HOMME D'IBALAGHEM. — En utilisant la clef dichotomique que nous avons récemment proposée ([5]), le sujet d'Ibalaghem étant métriène et prognathe se classe dans le type B_1, soudanais.

Le groupe B est celui auquel appartiennent la plupart des sujets d'Afrique occidentale; malgré le manque de précision sur sa datation, l'homme d'Ibalaghem est le plus ancien représentant de ce groupe actuellement connu, ce qui lui confère une grande importance parmi les hommes fossiles.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

([1]) Une étude plus détaillée de ce sujet, avec diagramme sagittal et photographies, sera présentée au V[e] Congrès Panafricain de Préhistoire, Ténérife, septembre 1963.

([2]) L'original se trouve actuellement à Dakar, I. F. A. N., Dépt. A. P. Coll. SO-58-30; *cf.* R. MAUNY, *Bull. I. F. A. N.*, série B, 23, n° 21, 1961, p. 400.

([3]) *Ibid.*, p. 401, *fig.* 5-6.

([4]) P. CAPOT-REY, *Bull. I. F. A. N.*, 13, 1950, p. 1128-1131.

([5]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1355.

SÉISMOLOGIE. — *Le Noyau terrestre d'après les séismes profonds du Sud de l'océan Pacifique*. Note de M. **Nguyen Hai**, présentée par M. Jean Coulomb.

Six séismes (magnitude de 6 à 7) des îles Fidji, Nouvelles-Hébrides et Célèbes, se répartissant en deux groupes de profondeurs $h = 600$ km [1] et $h = 100$ à 200 km, ont été étudiés au moyen des enregistrements des séismographes de courte période :

Date.		Heure.	Latitude.	Longitude.	Profondeur. (km).
		h m s	° ′	° ′	
1er mai	1958	00 29 22,3	13 14 S	167 13 E	210
15 août	»	22 29 29,1	01 47 N	125 14 E	115
21 »	»	20 59 12,1	18 16 S	175 04 W	225
15 juin	»	14 54 42,0	17 56 S	178 42 W	548
10 avril	1959	05 47 42,1	25 19 S	178 11 E	600
15 septembre	»	11 05 40,1	21 47 S	179 33 W	597

Les heures origines ont été calculées en tenant compte des résultats des explosions nucléaires [2].

1. Les courbes de propagation des ondes longitudinales PKP sont superposables dans chacun des groupes; d'un groupe à l'autre, une petite rotation (1/100 de radian) et un faible déplacement (0°,5) permettent de les superposer.

Les branches AB et DE (*fig.* 1) présentent une avance de 2 s sur celles de H. Jeffreys, tandis que la branche EF est en accord avec celle de cet auteur et la branche BC nettement différente. Cette dernière a pu être bien tracée jusqu'à 157°,5 et se place entre les branches de H. Jeffreys et de B. Gutenberg.

Le point focal B se trouve vers 143° pour $h = 600$ km et vers 143°,5 pour $h = 200$ km. Le point D ayant les caractères d'un point focal secondaire se place vers 120°.

2. Entre 147 et 152°, l'amplitude de la phase PKP_1 (BC) est prédominante; entre 152 et 174°, PKP_2 (AB) est la plus forte. La phase PKIKP (EF) est en général la plus faible.

Les pseudo-périodes montrent une variation anormale vers 145°. Les périodes prédominantes déduites des spectres d'énergie sont : de 1 à 3 s pour PKP_2 et PKP_1, de 1,5 à 5 s pour PKIKP (EF) et supérieures à 3 s pour PKIKP (DE).

On observe dans les spectres d'énergie une discontinuité particulièrement nette dans la phase PKP_1, entre les deux bandes de fréquences supérieures ou inférieures à 1.

3. Les vitesses dans le noyau ont été calculées par la formule de Herglotz-Wiechert. Les valeurs obtenues (*fig.* 2) sont conformes à celles de H. Jeffreys et B. Gutenberg dans la partie supérieure de la couche E (modèle de Bullen) et dans le noyau interne. Elles présentent une petite décroissance dans la région F, une augmentation rapide, mais continue, avec discontinuité de gradient, à l'entrée du noyau interne et, enfin, une légère croissance vers le centre de ce dernier. Le rayon du noyau interne est 1236 km.

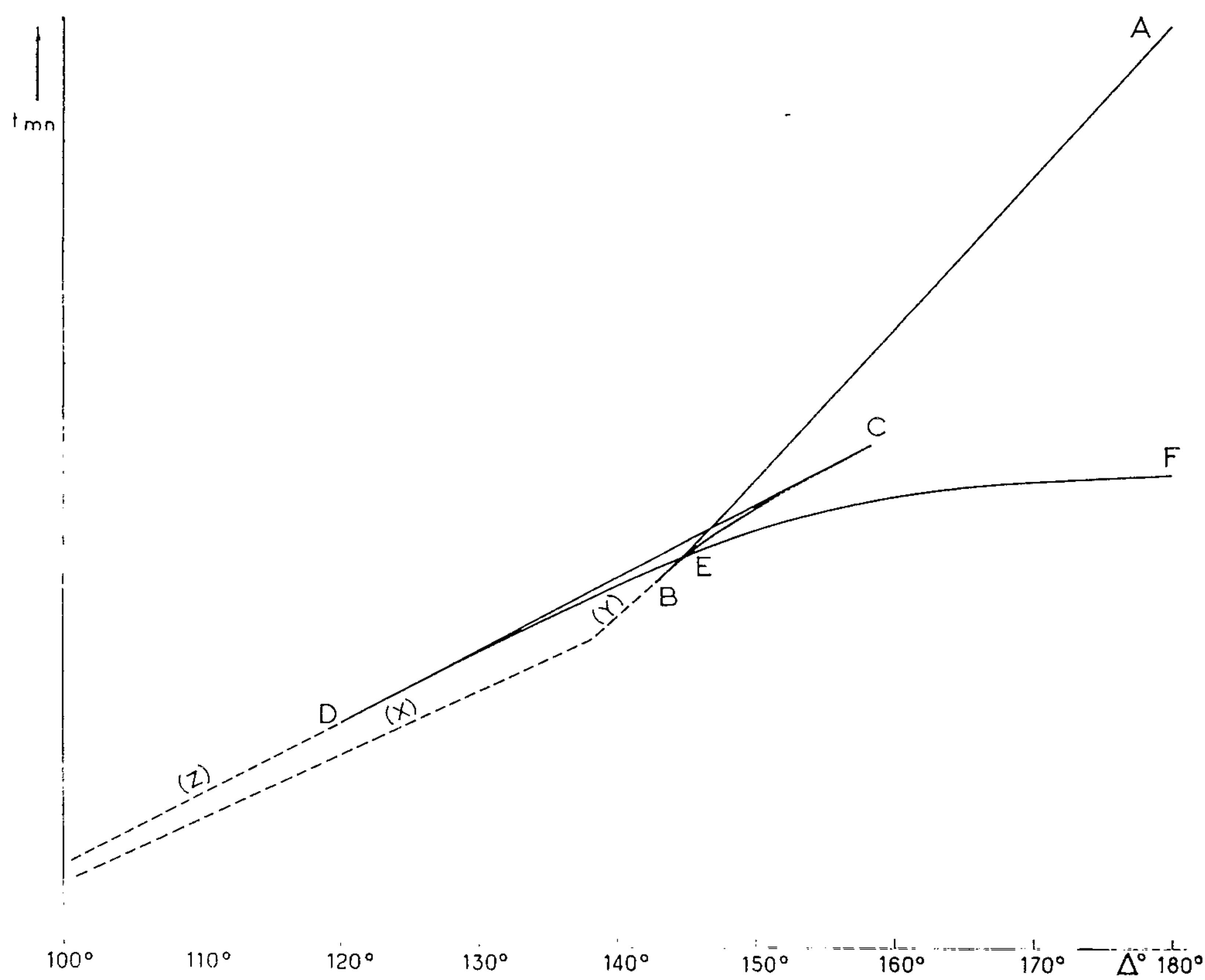


Fig. 1. — Schéma de la courbe de propagation dans le Noyau.

4. Les résultats d'observation conduisent à subdiviser le noyau en plusieurs couches :

— Noyau externe, probablement deux couches : E_1, supérieure, absorbante; E_2, inférieure, peu absorbante; toutes deux semblent peu dispersives.

— Couche de transition F (40 km), assez absorbante et peu dispersive, correspondant à une faible baisse de vitesse.

— Noyau interne, trois couches absorbantes :

G_0, superficielle, épaisseur maximale 10 km, caractérisée par une augmentation très rapide de la vitesse;

G_1 (145 km) extérieure, correspondant à une croissance assez rapide de la vitesse; toutes deux présentent une dispersion anomale et sélective dans les courtes périodes ($T < 1$ s);

G_2, centrale, peu dispersive, où la vitesse est peu variable.

Entre G_1 et G_2, il pourrait exister une discontinuité correspondant à une faible chute de la vitesse et déterminant deux phases : $PKIKP_0$ aux distances inférieures à 141° et $PKIKP_1$ au-delà.

5. La phase CD (*fig.* 1) serait réfractée dans la couche G_0.

Les ondes Z arrivant sur le prolongement de DE aux distances inférieures à 120° sont interprétées, selon leur période, soit comme diffractées par le point focal secondaire D, soit comme réfléchies sur le noyau interne. Le deuxième mécanisme est prépondérant.

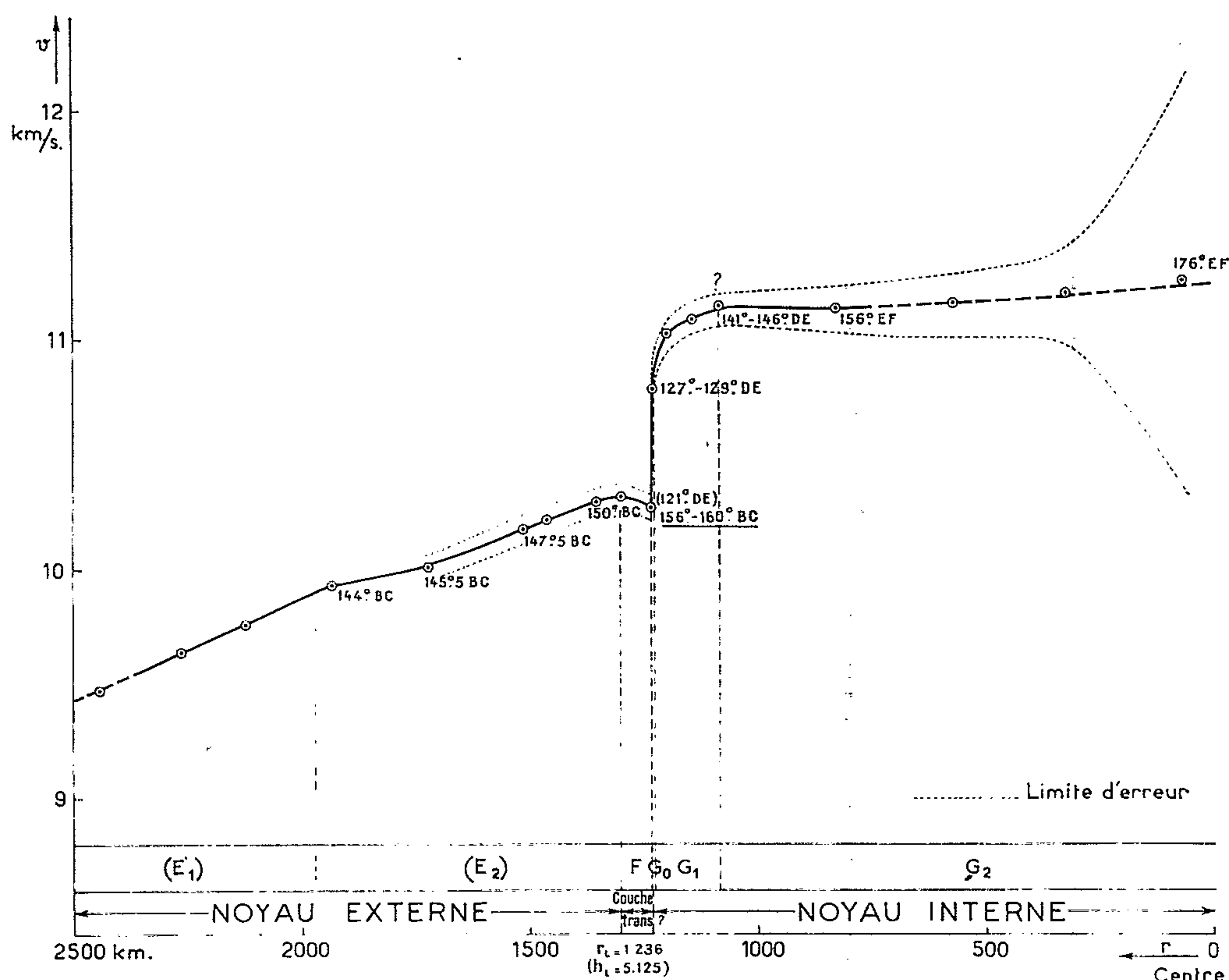


Fig. 2. — Distribution de la vitesse dans le Noyau.

Les ondes Y, sur le prolongement de BC aux distances comprises entre 137 et 143°, sont considérées soit comme diffractées par le point focal B, en raison de leur période, soit comme appartenant à une petite boucle supplémentaire aplatie, existant entre 137 et 145° et se trouvant dans l'angle ABC. Cette dernière hypothèse nécessiterait une petite augmentation rapide de la vitesse dans la couche E.

Les ondes X, courtes ($T < 1$ s) et de très faible amplitude, précédant les phases $PKIKP_0$ et Z aux distances inférieures à 140°, sont interprétées comme issues de $PKIKP_0$, mais fortement dispersées dans la couche G_1. Leur disparition brusque entre 137 et 140°, selon les périodes, est expliquée par l'effet de zone d'ombre créé par la discontinuité entre G_1 et G_2.

L'hypothèse de B. Gutenberg d'une dispersion anomale dans la couche F ne semble pas justifiée car les ondes de période inférieure à 1 s ont encore une énergie notable dans la phase PKP_1 observée à 154° après avoir traversé la couche F.

La diffraction sélective (3) résultant de l'augmentation rapide de la vitesse et du grand changement de son gradient à l'entrée du noyau interne pourrait s'ajouter à la dispersion.

La vitesse du premier groupe de X a été calculée en admettant une dispersion dans la couche G_1 ; elle varie entre 12,4 et 12,7 km/s. Le rayon du noyau interne est peu influencé par cette dispersion.

(1) N. Hai, *Ann. Géophys.*, 17_1, 1961, p. 60-66.
(2) H. Jeffreys, *Geophys. J. Roy. Astr. Soc.*, 7_2, 1962, p. 212-219.
(3) F. Press et M. B. Dobrin, *Geophys.*, 21, 1956, p. 285-298.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur les variations de fréquence des micropulsations magnétiques de périodes comprises entre 0,5 et 3 s associées aux variations d'intensité du champ moyen* (*Station de Port-aux-Français, Îles Kerguelen*). Note (*) de M. **Roland Schlich**, transmise par M. Jean Coulomb.

L'étude des micropulsations magnétiques de périodes comprises entre 0,5 et 3 s enregistrées à Port-aux-Français permet de mettre en évidence une étroite corrélation entre les variations du champ moyen et la période de ces oscillations. La diminution des périodes serait associée à l'injection d'énergie par effet bératron dans les particules piégées responsables des signaux observés.

Au cours de la campagne d'été 1962 dans les Terres Australes et Antarctiques françaises, nous avons installé à Port-aux-Français (coordonnées géographiques : 49°21'S, 70°12'E; coordonnées géomagnétiques : 56,5°S, 127,8°E) un dispositif pour l'enregistrement continu des micropulsations magnétiques de périodes comprises entre 0,5 et 3 s ([1]).

Nous avons étudié l'année d'observations dont nous disposons maintenant à la lumière de la théorie récente qui lie ces émissions à l'oscillation de paquets de particules piégées dans le champ magnétique terrestre ([2]).

Nous avons été amené à distinguer les phénomènes observés par situation magnétique calme et ceux qui correspondent à des situations magnétiques plus ou moins perturbées : indices $K > 2$, baies magnétiques accompagnées de pulsations de type p. t., orages magnétiques. Sur 300 cas étudiés, 160 appartiennent au premier groupe. On observe une croissance progressive de la période moyenne au cours du temps sur 50 % des événements de ce groupe; ce résultat est conforme aux observations décrites par R. Gendrin ([3]); les autres événements relevés présentent soit des périodes constantes à la précision de nos déterminations (comprise entre 0,1 et 0,05 s), soit des périodes mélangées; 3 % des cas seulement correspondent à une diminution nette de la période. Le groupe des phénomènes observés par situation magnétique agitée comprend surtout des phénomènes qui présentent soit un mélange de périodes, soit des périodes progressivement décroissantes. Cette décroissance associée aux perturbations du champ magnétique terrestre avait déjà été signalée par certains auteurs [([4]), ([5])]. Notons cependant que 7 % des cas de ce groupe présentent une augmentation de période au cours du temps.

On a comparé les variations de période des micropulsations aux variations d'intensité du champ magnétique total F, les deux paramètres paraissent en étroite corrélation.

L'intensité du champ magnétique augmente quand la période décroît; sur l'ensemble de nos observations un seul cas qui correspond d'ailleurs

à une baie complexe est en contradiction avec ce résultat. On a identifié quelques exemples à périodes croissantes accompagnées d'une diminution de l'intensité du champ magnétique, ces cas sont beaucoup plus rares; par contre, nous n'avons jamais pu observer d'augmentation de champ accompagnant des micropulsations à périodes croissantes. Enfin 60 % des cas relevés correspondent à des situations magnétiques agitées pour lesquelles il est impossible de donner un sens de variation pour F; les micropulsations correspondantes présentent un mélange de périodes.

Dans le tableau ci-dessous on a résumé l'ensemble de ces observations; P désigne la période et F le champ magnétique total, des symboles signalent s'il s'agit d'une croissance (↗), d'un phénomène constant (—), variable (∼) ou d'une décroissance (↘).

Situations magnétiques calmes.				Situations magnétiques plus ou moins perturbées.											
				P ↗.			P—.			P∼.			F ↘.		
P ↗.	P—.	P∼.	P ↘.	F ↗.	F∼.	F ↘.	F ↗.	F∼.	F ↘.	F ↗.	F∼.	F ↘.	F ↗.	F∼.	F ↘.
71	56	29	5	0	8	2	0	16	3	4	49	0	40	8	1

Pour les micropulsations observées par situation magnétique calme il n'y a pas de difficulté à accepter les modèles actuellement proposés [(2), (6)]; l'augmentation de période s'expliquerait par la perte d'énergie associée au rayonnement des signaux observés.

En ce qui concerne la diminution de période liée à l'augmentation du champ moyen, nous pensons qu'elle peut s'expliquer par une augmentation de l'énergie des particules : la croissance du champ dans lequel ces particules sont piégées a pour effet d'injecter de l'énergie par mécanisme bétatron [(7) à (10)]. Ce mécanisme semble le seul capable de faire acquérir de l'énergie aux particules sans rompre l'organisation de l'amas oscillant responsable des pulsations observées au sol.

Les documents analysés ont été réalisés par Maillard et Plessard chargés des observations magnétiques de la station de Port-aux-Français pendant l'année 1962.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) R. SCHLICH, *Premier aperçu sur les travaux scientifiques de la campagne d'été* 1961-1962 *aux îles Kerguelen. Magnétisme* (*Bulletin T. A. A. F.*, n° 18, janvier-mars 1962).
(2) R. C. WENTWORTH et L. R. TEPLEY, *J. Geophys. Research*, 67, 1962, p. 3335.
(3) R. GENDRIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 752.
(4) V. A. TROITSKAYA, M. MELNIKOVA, *On characteristics intervals of pulsations diminishing by periods (I. P. D. P.) in the electromagnetic field of the earth and their connection with phenomena in the high atmosphere*, Symposium d'Utrecht, septembre 1959.
(5) V. A. TROITSKAYA, *J. Geophys. Research*, 66, 1961, p. 5.
(6) R. R. HEACOCK, *J. Geophys. Research*, 68, 1963, p. 589.
(7) A. LEBEAU, Communication privée.
(8) R. KAUFMANN, *J. Geophys. Research*, 68, 1963, p. 371.
(9) P. J. Jr. COLEMAN, *J. Geophys. Research*, 66, 1961, p. 1351.
(10) A. J. DESSLER et R. KARPLUS, *J. Geophys. Research*, 66, 1961, p. 2289.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de la répartition du calcium dans les feuilles du* Parietaria officinalis *L.* Note (*) de Mlle **Nicole Pireyre**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les autoradiographies des feuilles de Pariétaire ont permis non seulement de détecter le calcium cellulaire, mais de faire également une étude dynamique de la fixation de cet ion dans les cellules. Il se dépose très précocement dans les chloroplastes, fait qui n'avait jamais été observé. De plus, il paraît assez fortement lié à ces formations. Par contre, il se dépose très tardivement sur les cystolithes, en même temps que sur les cristaux d'oxalate en oursin, mais après que les poils calcaires et les membranes l'aient fixé. Pendant toute la formation des cystolithes la trame ne paraît pas plus calcifiée que les membranes des cellules environnantes.

Nos études sur les cystolithes (1) nous ont conduite à rechercher comment le calcium se fixe sur ces concrétions. Nous avons fait appel dans ce but aux méthodes autoradiographiques.

Les moyens utilisés sont les suivants : des *Parietaria officinalis* (L.) sont cultivés sur de la silice en grains arrosée avec du milieu de Knop, selon les techniques habituelles (2). Lorsque les plants atteignent un mois, le substrat est lavé. Le milieu de culture est alors remplacé par son équivalent dans lequel au nitrate de calcium a été substitué :

— d'une part, du nitrate de sodium, afin de maintenir constante la concentration en ions NO_3^-;

— d'autre part, du chlorure de calcium radioactif et du chlorure de calcium ordinaire, en proportion telle que la concentration totale de l'ion Ca^{++} soit celle du milieu de Knop dilué de moitié (milieu classiquement utilisé) et que, de plus, chaque jardinière reçoive 20 μCi de ^{45}Ca.

EXPLICATION DES FIGURES.

Autoradiographies de coupes de feuilles de *Parietaria officinalis* L.
Coupes transversales faites dans le limbe.

Fig. 1. — Aspect général d'une coupe de très jeune feuille. L'émulsion photographique est fortement impressionnée dans la zone du tissu chlorophyllien (T. Ch.). Es, épiderme supérieur; Ei, épiderme inférieur. Durée de séjour des Pariétaires sur ^{45}Ca : 18 h.

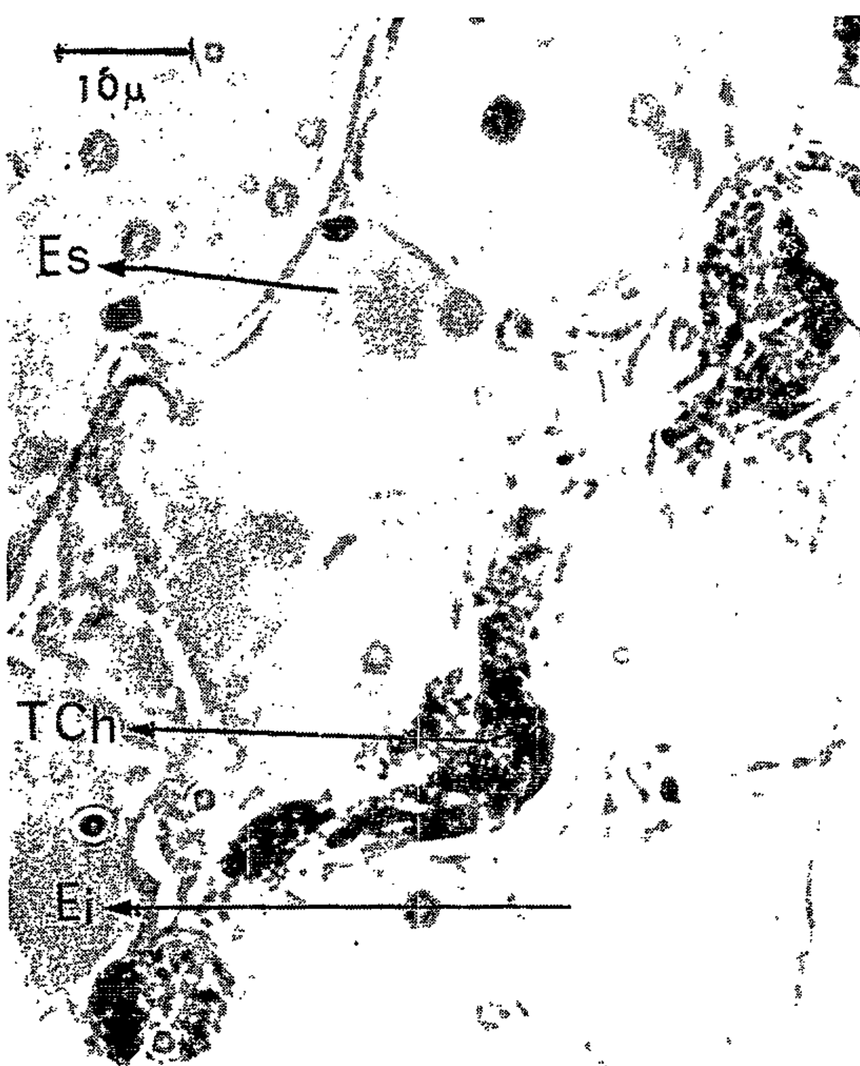
Fig. 2. — Détail d'une cellule chlorophyllienne. On voit une incorporation du calcium radioactif sur les chloroplastes (Ch). Durée de séjour des Pariétaires sur ^{45}Ca : 3 h.

Fig. 3. — Cellule chlorophyllienne après séjour des coupes pendant 1 h dans une solution de EDTA 0,005 M. Les grains d'argent de l'émulsion permettent de voir que les chloroplastes (Ch) sont encore radioactifs. Durée de séjour des Pariétaires sur ^{45}Ca : 3 h.

Fig. 4. — Poil calcaire. La région noire de l'émulsion indique la zone de calcification du poil. Me, membrane épidermique. Durée de séjour des Pariétaires sur ^{45}Ca : 21 h.

Fig. 5. — Aspect général de l'émulsion au-dessus d'une coupe de limbe vue à faible grossissement. On voit les cystolithes (C) et les poils (P) radioactifs. Durée de séjour des Pariétaires sur ^{45}Ca : 29 h.

Fig. 6. — Cystolithe décalcifié. Tc, trame cystolithique radioactive; Ch, Chloroplastes. Coupe colorée à l'hémalun de Mayer. Durée de séjour des Pariétaires sur ^{45}Ca : 21 h.



10 μ
Es
TCh
Ej
Fig 1



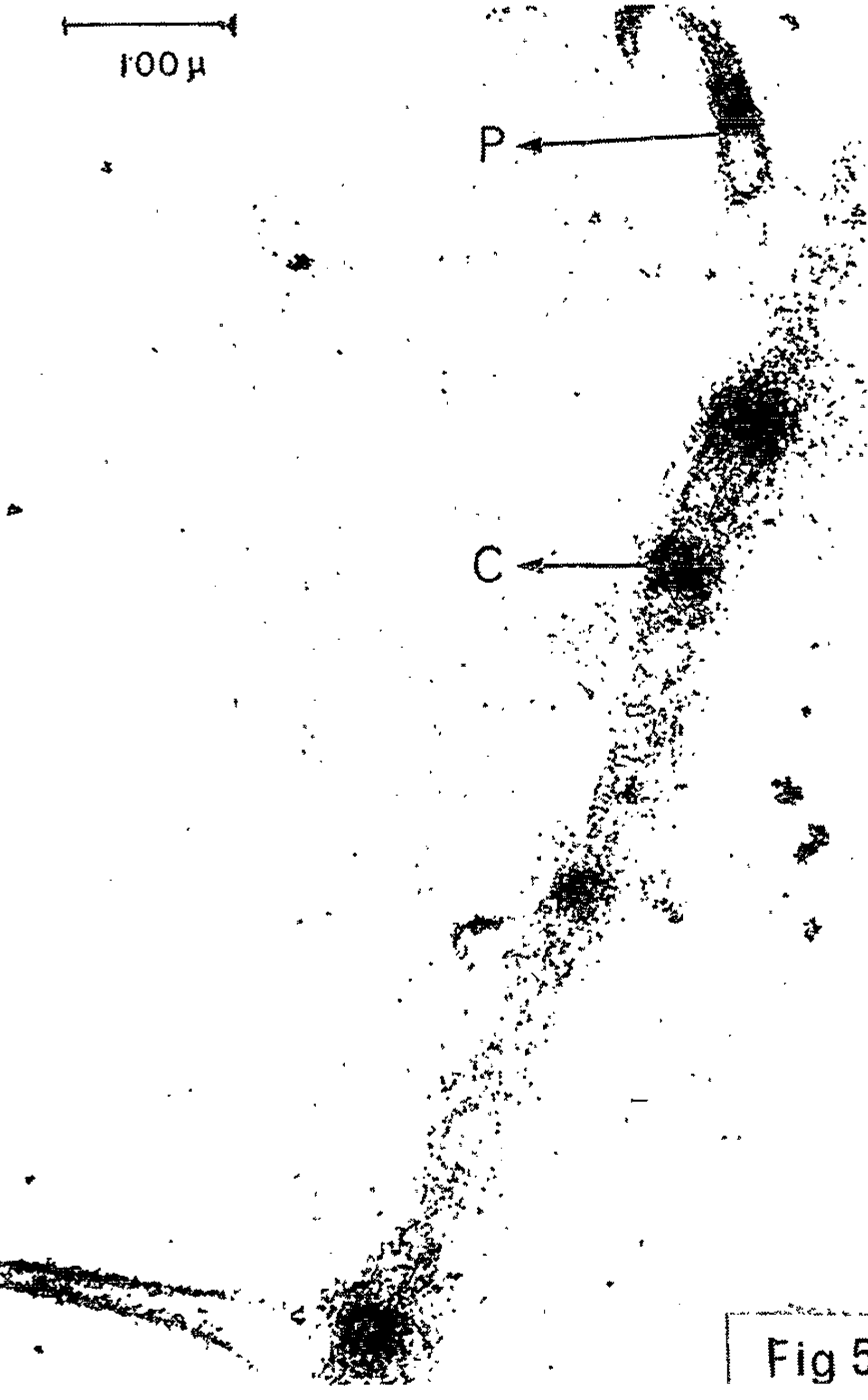
10 μ
Ch
Fig 2



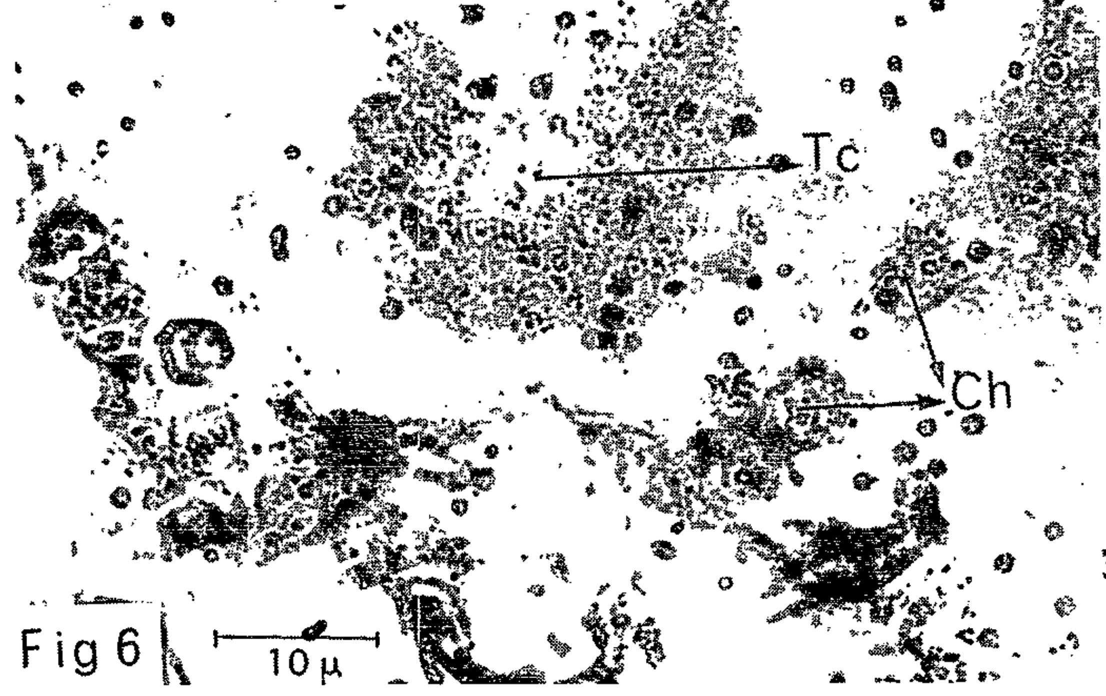
10 μ
Ch
Fig 3



10 μ
M.e
Fig 4



100 μ
P
C
Fig 5



Tc
Ch
Fig 6
10 μ

Au bout de 3, 4, 5, 8, 18, 21, 24, 27, 29 et 48 h, des Pariétaires sont prélevées. Après fixation à l'alcool-formol, déshydratation et inclusion à la paraffine, les feuilles sont débitées en coupes de 15 μ, puis recouvertes d'une émulsion nucléaire du type Ilford G_5. Après une exposition de 15 jours, l'émulsion, attenant aux coupes, est développée et les préparations montées dans le baume de Canada. Afin de faciliter le repérage des différents territoires cytologiques et histologiques certaines coupes sont colorées à l'hémalun de Mayer (coloration effectuée à travers l'émulsion photographique après le développement de cette dernière).

Les résultats des observations sont les suivants :

— Quel que soit le temps pendant lequel les Pariétaires sont restées sur le ^{45}Ca, on constate toujours une nette radioactivité dans la zone du tissu chlorophyllien (*fig.* 1 et 2).

Ce fait nous a étonnée, car si le calcium est couramment signalé dans les microsomes et les mitochondries, seul Smith (7), en 1944, mentionne que 10,2 % du calcium des feuilles se trouve dans les chloroplastes. Tous les autres auteurs ayant étudié la question [(1), (2), (4), (6)] ont travaillé sur des organes souterrains, donc privés de chloroplastes.

Signalons que cette radioactivité provient bien des chloroplastes, car un extrait de ces organites présente également, au compteur Geiger-Müller, une radioactivité nette.

Enfin le calcium semble fortement lié à ces formations : les chloroplastes des coupes ayant séjourné 1 h dans une solution de EDTA 0,005 M impressionnent encore nettement l'émulsion photographique (*fig.* 3). De même, les chloroplastes extraits à partir de tampon additionné de EDTA 0,005 M ont une radioactivité peu diminuée.

Le fait que ces formations fixent le calcium très tôt, pourrait faire supposer qu'elles jouent un rôle dans son transport. Mais la forte liaison de cet ion avec les chloroplastes doit faire abandonner cette hypothèse. On pourrait peut-être admettre, en tenant compte des conclusions de Mertz (3) au sujet des mitochondries et des microsomes, que les chloroplastes stockeraient le calcium, mais ne participeraient pas à son transport dans la plante. Néanmoins, une seule concentration de EDTA a été utilisée ici. Aussi, d'autres recherches, en collaboration avec M. L. Champigny, sont actuellement en cours. Elles permettront peut-être de mieux comprendre le rôle des chloroplastes vis-à-vis du calcium.

— Si pendant les 18 premières heures de contact avec ^{45}Ca, seuls les chloroplastes sont radioactifs, après 21 h les poils calcaires, toujours présents sur les feuilles de Pariétaires, deviennent à leur tour marqués (*fig.* 4), de même que les membranes cellulaires.

Enfin, au bout de 29 h de séjour sur le ^{45}Ca, les Pariétaires présentent simultanément des poils et des cystolithes radioactifs (*fig.* 5). Les oxalates de calcium en oursin impressionnent également l'émulsion photographique à ce moment.

Notons que des décalcifications, obtenues en laissant les coupes 1 h dans l'acide acétique à 5 %, permettent de voir que la trame des cystolithes a une activité comparable à celle des membranes cellulaires (*fig.* 6). De plus, des autoradiographies faites sur des feuilles jeunes ne permettent pas de distinguer les futures cellules à cystolithes de leurs voisines qui fonctionnent cependant si différemment, ce qui rend impossible de faire quelque hypothèse sur le mécanisme de la calcification des cystolithes. Cependant, le fait que le calcium apparaisse assez tardivement sur ces formations, peut faire supposer que leur calcification est la conséquence d'un métabolisme secondaire et d'un remaniement du calcium, ultérieur à sa pénétration dans la feuille. C'est ce que nous nous efforcerons d'étudier.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) D. N. MAYNARD et A. C. GENTILE, *Physiologia Plantarum*, 16, 1963, p. 40-43.

(2) D. N. MAYNARD, B. GERSTEN, E. F. VLACH et H. F. VERNELL, *Proc. Amer. Soc. Hort. Sc.*, 78, 1961, p. 339.

(3) D. MERTZ, *Physiol. Plant.*, 14, 1961, p. 844-850.

(4) D. P. MOORE, L. JACOBSON et R. OVERSTREET, *Pl. Physiol.*, 36, 1961, p. 53-57.

(5) N. PIREYRE, *Contribution à l'étude morphologique, histologique et physiologique des cystolithes, Thèse de Doctorat* (*Rev. Cyt. et Biol. Vég.*, 23, 1960, p. 93-220).

(6) J. SHEAN et J. LEVITT, *Physiol. Plant.*, 12, 1959, p. 288-298.

(7) M. E. SMITH, *Austr. J. exptl. Biol. Med. Sc.*, 22, 1944, p. 257.

(*Laboratoire de Biologie végétale V,*
Faculté des Sciences, 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la pénicilline sur la régénération des prothalles de* Gymnogramme calomelanos (*variété* argentea). Note (*) de Mlle **Ayhan Soyerman**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La pénicilline agit d'une façon différente sur les propriétés régénératrices de fragments de prothalles, suivant que ceux-ci sont situés près de la région méristématique, au centre ou à la base du prothalle. Seuls les fragments prélevés dans cette dernière région sont sensibles à l'action de l'antibiotique, ce qui s'expliquerait par le manque d'hormones de croissance dans les cellules, à ce niveau.

L'action de la pénicilline sur les végétaux semble différente suivant les organismes ou les tissus expérimentés. Nickell et Finlay ont constaté, par exemple, que la multiplication en milieu synthétique de *Lemna minor* est accélérée par l'adjonction de pénicilline au milieu de culture. De même G. Hurel-Py a observé une augmentation de la croissance pondérale sous l'action de la pénicilline pour les prothalles d'*Equisetum*. Bien que les *Lemna*, aussi bien que les prothalles d'*Equisetum*, puissent vivre sans adjonction de substances de croissance dans le milieu, la pénicilline accélère leur développement. Par contre, Camus et Lance, sur des cultures de tissus végétaux divers, ont montré que la pénicilline n'agit que sur les tissus ayant besoin de substances de croissance pour proliférer, mais est sans action sur ceux qui possèdent la prolifération spontanée.

Le but de notre travail a été d'étudier l'action de la pénicilline sur le pouvoir de régénération de très petits morceaux de prothalles. De nombreux auteurs, Goebel, Heitz, Albaum, Hurel-Py, Ito ont, en effet, montré que ces organismes ont une très grande capacité de régénération.

Les spores de *Gymnogramme calomelanos* ont été stérilisées et mises à germer pendant 10 jours dans un milieu minéral constitué par du liquide de Knop dilué de son volume d'eau. Les germinations obtenues ont été transportées sur les trois milieux suivants : milieu minéral gélosé, milieu minéral gélosé additionné de 1 % de glucose, milieu minéral gélosé additionné de 1 % de glucose et de 200 unités [1] de pénicilline [2] par millilitre de milieu. Les prothalles ont donné des « colonies prothalliennes » qui ont été repiquées deux fois avant de servir aux expériences, afin que les fluctuations dues au changement de milieu soient supprimées. Des prothalles adultes ont alors été découpés suivant le schéma de la figure 1 et sur chacun de ces morceaux, des fragments de 10 à 15 cellules (appelés A, B ou C suivant leur lieu d'origine) ont été prélevés et placés dans des milieux neufs identiques à ceux dont ils provenaient. Chaque expérience comportait donc neuf lots différents et chaque lot comprenait 72 morceaux de prothalles. Le tout était placé en lumière 12-12 à la cave, à une température de 20° environ. D'après le schéma de la figure 1, il est facile de se rendre compte que le coussinet et la région méristématique ont été systéma-

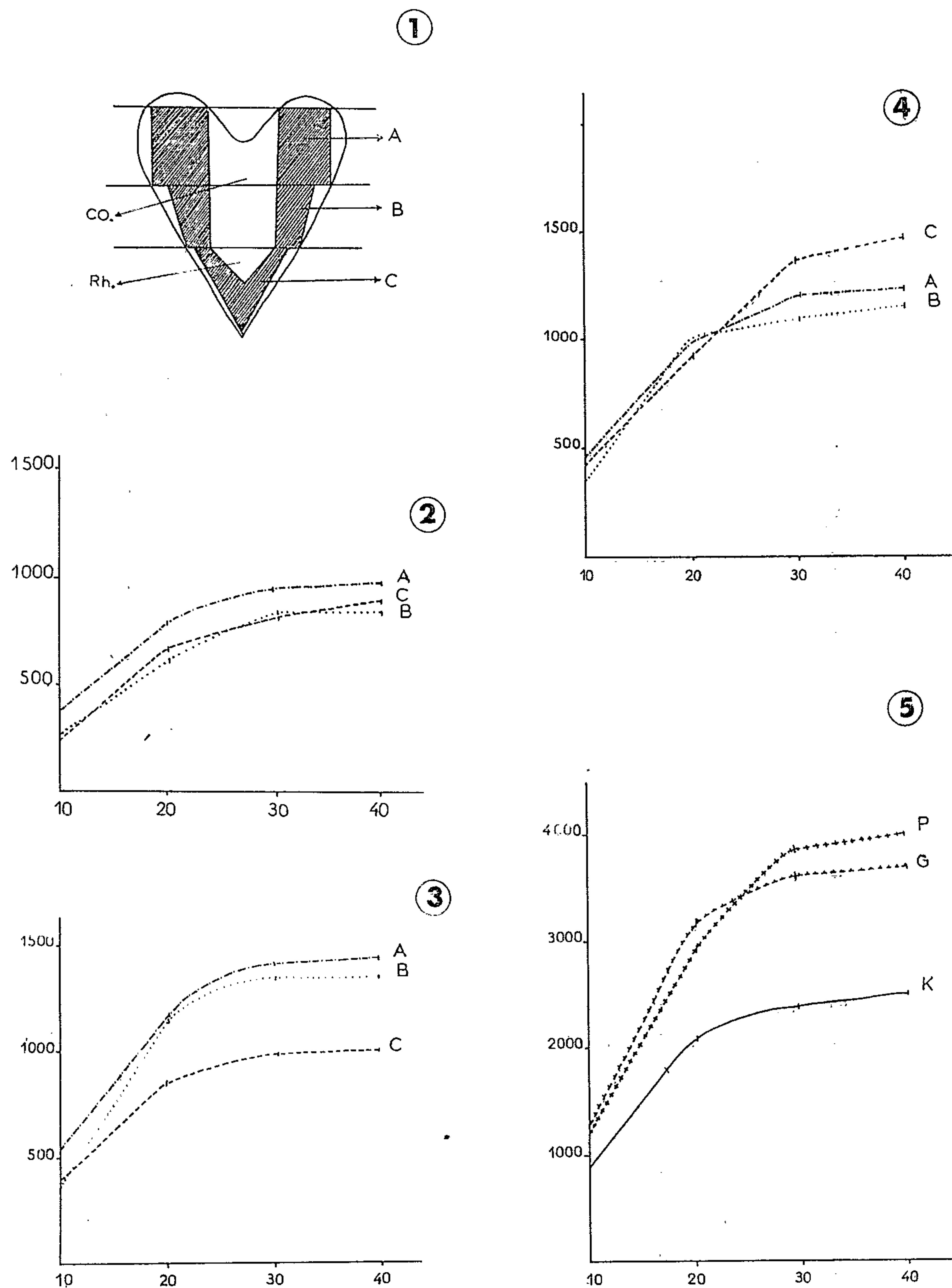


Fig. 1. — En hachures : emplacement des fragments de prothalles prélevés. Co, coussinet; Rh, rhizoïdes.

Fig. 2. — Régénération sur milieu minéral.

Fig. 3. — Régénération sur milieu glucosé.

Fig. 4. — Régénération sur milieu renfermant de la pénicilline.
En abcisses : Nombre de jours écoulés depuis le début de la régénération.
En ordonnées : Nombrede prothalles régénérés.

Fig. 5 — Total des régénérations des morceaux A, B et C dans les trois milieux précédents.

tiquement écartés. Il était nécessaire pour comparer les résultats d'avoir des cellules aussi semblables que possible histologiquement.

L'expérience a été répétée six fois afin de pouvoir faire une étude statistique des résultats.

Tous les morceaux, qu'ils appartiennent aux territoires A, B ou C, sont capables de produire de nouveaux prothalles, mais la régénération débute plus ou moins vite suivant les morceaux. C'est ainsi que dans les conditions d'expérience, les morceaux A commencent à donner des ébauches de prothalles à partir du 17e jour, les morceaux B à partir du 19e jour et les morceaux C à partir du 22e jour, quel que soit le milieu sur lequel ils ont été placés. Ces résultats ne peuvent être comparés directement à ceux obtenus par Michio Ito qui a constaté le phénomène inverse sur *Pteris vittata*, car cet auteur prélevait les cellules sur des prothalles jeunes, ayant peu ou pas de rhizoïdes, ni de coussinet et portant encore le filament germinatif à la base, alors que les prothalles de nos expériences étaient des prothalles adultes avec coussinet épais et nombreux rhizoïdes et dans lesquels l' « influence sporale » (Ito) n'existait plus. Par contre, ils s'expliquent bien en tenant compte de la répartition des hormones de croissance telle qu'elle a été indiquée par Albaum : la région A, proche de la région méristématique et par conséquent riche en ces substances, régénère plus vite que la région B, plus éloignée, et que la région C qui ne renferme à peu près pas d'hormones.

Si les milieux expérimentés sont sans action sur le début de la régénération, ils agissent, au contraire, sur la quantité de prothalles formés.

Afin de mettre cette action en évidence, les prothalles régénérés par chacun des morceaux ont été comptés, dans chaque lot, 10, 20, 30 et 40 jours après le début de la régénération. Les courbes des figures 2, 3 et 4 donnent les résultats globaux des six expériences sur les trois milieux étudiés.

En comparant les résultats obtenus sur le milieu minéral et le milieu minéral glucosé, on constate tout d'abord que sur ces deux milieux les morceaux A donnent toujours de plus nombreux prothalles néoformés que les morceaux C. Les six expériences examinées individuellement donnent le même résultat. Il y a donc dans les prothalles une polarité de régénération. Enfin le glucose a une action nette sur le pouvoir de régénération des morceaux A et B qui donnent plus de prothalles que sur le milieu minéral. La différence est hautement significative, alors qu'elle ne l'est pas sur les morceaux C.

Les résultats sont différents avec le milieu renfermant de la pénicilline. Si, pendant les 10 premiers jours, la prolifération est très importante pour les trois morceaux, très rapidement elle s'atténue pour les morceaux A et B, tandis qu'elle continue au même rythme, jusqu'au 20e jour environ, pour les morceaux C qui, de ce fait, produisent significativement beaucoup plus de régénérats que les morceaux A et B.

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par Camus et Lance sur la culture des tissus végétaux. Les morceaux C sont ceux qui, dans le prothalle, ont peu ou pas de substances de croissance; ils sont donc sensibles à la pénicilline, tandis que les morceaux B et A qui en renferment naturellement, ne réagissent pas à cet antibiotique.

Si nous faisons la somme des régénérations obtenues sur les morceaux A, B et C dans les trois milieux étudiés, l'action de la pénicilline devient apparente (*fig.* 5) et le résultat rejoint alors les faits observés par Nickell et Finlay et par G. Hurel-Py sur des organismes entiers.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) Des expériences préalables ont permis de trouver la concentration optimale convenant aux prothalles de *Gymnogramme calomelanos*.

(2) Spécilline G. Spécia : benzylpénicillinate de sodium.

(3) H. G. ALBAUM, *Amer. J. Bot.*, 25, 1938, p. 124.

(4) G. CAMUS et C. LANCE, *Ann. Biol.*, 31, fasc. 1-2-3-4, 1955.

(5) HEITZ, *Planta*, 26, 1937.

(6) G. HUREL-PY, *C. R. Soc. Biol.*, 151, n° 6, 1957, p. 1074.

(7) L. NICKELL et A. FINLAY, *J. Agr. and Food Chemistry*, 2, 1954, p. 78.

(*Laboratoire de Biologie végétale V, Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

ZOOLOGIE. — *Essai de reconstitution du choanoderme à partir d'une suspension choanocytaire d'Éponge Acalcaire.* Note (*) de M. **Radovan Borojevic**, transmise par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Une méthode de séparation des choanocytes d'Éponges Acalcaires est décrite. Les choanocytes isolés ne sont pas capables de reconstituer une éponge, ni même de reformer un choanoderme.

C'est à Galtsoff [1] qu'on doit les premiers essais de séparation des divers types cellulaires des Éponges Acalcaires, dissociées par filtration à travers une gaze. Utilisant *Microciona prolifera* Ver. il parvenait, par une méthode de centrifugation fractionnée, à séparer des archéocytes, une fraction composée de choanocytes et pinacocytes. Mise en culture, cette fraction n'a pu former que des agrégats peu denses, qui se sont désintégrés et sont morts en quelques jours. Comme Galtsoff confondait dans la suspension, spermatozoïdes, choanocytes et pinacocytes, les résultats de ses expériences sont difficiles à interpréter. En 1936, Brondsted [2] tente de séparer les différentes cellules de *Spongilla lacustris* L. par centrifugation et sédimentation, sans résultats. Agrell [[3], [4]] reprend ces expériences avec *Halichondria panicea* Pallas et, par centrifugation différentielle dans un milieu de densité variable, il obtient des fractions de choanocytes et d'archéocytes respectivement pures à 90 et 80 %.

Nous avons repris la méthode de centrifugation différentielle, en utilisant *Ficulina ficus* L. et *Hymeniacidon sanguinea* Grant. La suspension est obtenue par la méthode classique de Wilson [5], par pression de fragments d'éponge à travers un tissu à mailles fines. La suspension ainsi obtenue renferme une majorité de cellules isolées, mais aussi de petits agrégats et des morceaux de corbeilles vibratiles. C'est pourquoi, il est nécessaire de l'homogénéiser deux ou trois fois dans un broyeur de type Potter, pour qu'elle ne contienne que des cellules isolées. Bien qu'un grand nombre de cellules soit détruit par ce traitement, ces suspensions sont capables de reconstituer une éponge aussi bien que les suspensions non broyées. Les suspensions sont centrifugées dans une centrifugeuse horizontale pendant 20 mn à 1000 t/mn, dans des tubes de lusteroid, qui sont préférables aux tubes de verre, car les cellules s'agglutinent beaucoup moins aux parois. Pour préparer le milieu de centrifugation on utilise une suspension de saccharose isotonique à l'eau de mer de chlorinité 19 ‰, qu'on mélange ensuite à l'eau de mer pour obtenir des milieux de densité différente. Ces solutions sont déposées l'une sur l'autre dans les tubes à centrifugation, où l'on place enfin la suspension cellulaire. Après centrifugation, on reprend les cellules à la limite des différentes couches, soit par une pipette, soit par un tube-slicer « Spinco ». La densité des différentes couches doit être évaluée

expérimentalement, non seulement pour chaque espèce, mais aussi pour chaque population d'une même espèce. (Les *Ficulina* de la rade de Brest, par exemple, ont des cellules plus légères que celles de Roscoff.) On peut obtenir ainsi des fractions choanocytaires dépourvues d'archéocytes et contenant moins de 1 % de collencytes. Les fractions prélevées sont diluées à l'eau de mer, resédimentées par centrifugation et mises en culture, dans un aquarium à eau courante.

Les choanocytes, qui étaient sphériques dans la suspension, sans collerette, ni flagelle, prennent une forme amœboïde et l'agrégat s'attache faiblement au support. Dès les premières heures, un grand nombre de cellules subit le processus de cytolyse et l'on observe une quantité de plus en plus grande de débris cellulaires, entre les cellules normales. Les choanocytes perdent ainsi leur contact et l'agrégat devient de plus en plus lâche. Après 24 h les agrégats se détachent et se désintègrent, les cellules encore vivantes redeviennent sphériques et le 4e jour, on ne trouve sur la lame que des rares cellules isolées ou en petits groupes, qui vont bientôt disparaître. On ne peut observer aucune modification de structure du noyau ou du cytoplasme dans les cellules vivantes.

Huxley [(6), (7)] a montré qu'il est possible de détacher du corps d'un *Sycon*, des morceaux de choanoderme, qui, mis en culture, forment des sphères creuses avec collerettes et flagelles à l'extérieur, capables de vivre plusieurs semaines, sans dédifférenciation des choanocytes. Aucun autre type cellulaire n'apparaît dans ces cultures. Nos expériences avec les Éponges Acalcaires confirment les résultats de Huxley et montrent aussi que les choanocytes, en l'absence d'autres sortes de cellules, ne sont même pas capables de reformer un choanoderme.

La présence des autres types cellulaires est donc nécessaire à la réorganisation des corbeilles vibratiles au cours de la reconstitution d'une éponge à partir de suspensions cellulaires.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) P. S. GALTSOFF, *J. Exp. Zool.*, 42, 1925, p. 238.
(2) H. V. BRONDSTED, *Acat. Zool.*, 17, 1936.
(3) I. AGRELL, *Ark. Zool.*, 2e série, 2, n° 4, 1951.
(4) I. AGRELL, *Ark. Zool.*, 2e série, 3, n° 23, 1952.
(5) H. V. WILSON, *J. Exp. Zool.*, 5, 1907, p. 245.
(6) J. S. HUXLEY, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, B, 202, 1911.
(7) J. S. HUXLEY, *Quart. J. Micr. Sc.*, 65, n° 2, 1921.

(*Station biologique de Roscoff.*)

PARASITOLOGIE. — Pneumocoptes tiollaisi, *n. sp.* (*Acarien parasite du poumon de* Clethrionomys glareolus), *première espèce européenne du genre* Pneumocoptes. Note (*) de M. **Jean-Marie Doby**, présentée par M. René Fabre.

Dans le poumon d'un campagnol roussâtre, nous avons eu l'occasion de récolter des acariens d'une espèce que nous pensons nouvelle et pour laquelle nous proposons le nom de *Pneumocoptes tiollaisi* (1) :

Acarien correspondant par tous les caractères au genre *Pneumocoptes* Baker, 1951 (2), mais se différenciant des deux seules espèces du genre décrites à ce jour, à notre connaissance du moins, en Amérique du Nord [*P. penrosei* (= *Cytoleichus penrosei*) (Weidman, 1917) (3) et *P. jellisoni* Baker, 1951] par les caractères figurant dans le tableau comparatif et sur les schémas ci-joints.

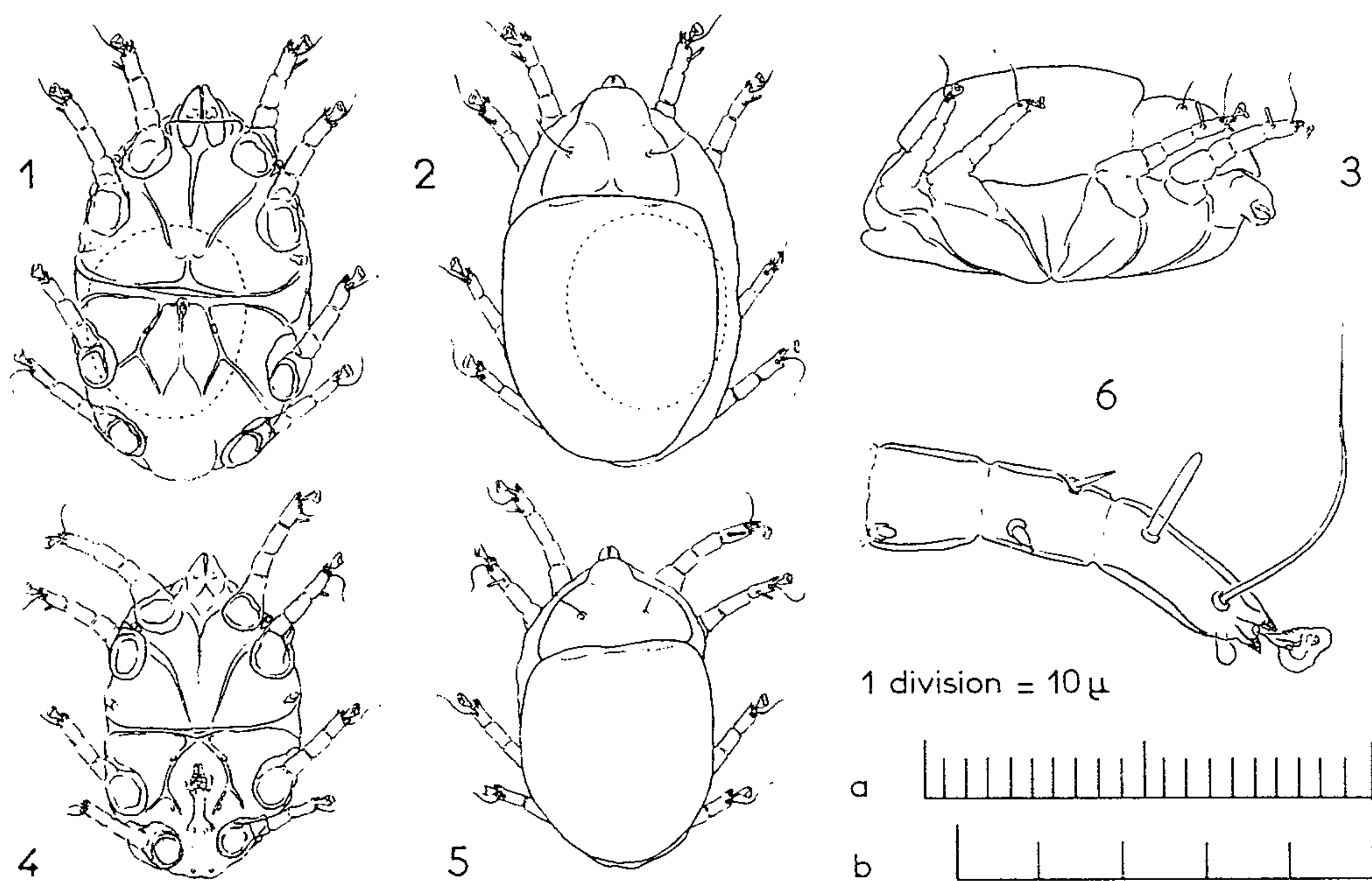


Fig. 1 à 6.

Fig. 1. — *Pneumocoptes tiollaisi*, femelle (face ventrale).
Fig. 2. — » » » (face dorsale).
Fig. 3. — » » » (vue latérale).
Fig. 4. — » » mâle (face ventrale).
Fig. 5. — » » » (face dorsale).
Fig. 6. — Trois premiers segments de la patte I chez la femelle.

N. B. — L'échelle *a* est valable pour les figures 1 à 5, l'échelle *b* pour la figure 6. Ces figures présentent des irrégularités et des asymétries. La raison en est qu'elles ont été effectuées à la chambre claire et qu'elles n'ont été l'objet d'aucune retouche ni schématisation.

....

TABLEAU I.

Tableau comparatif des espèces du genre Pneumocoptes (*).

Sexe.	Caractères.	*P. penrosei* Weidman.	*P. jellisoni* Baker.	*P. tiollaisi* Doby.
♂ et ♀....	Angle des apodèmes des coxa III et IV	Environ 130°	« Presque droit » (environ 160°)	150-155°
♂........	Dimensions (μ)......	182 × 133	160 × 113	140 × 76 (extrêmes : 135-143 × 67-85)
	Écusson dorsal.......	Couvre la totalité de la partie postérieure du corps	Ne couvre qu'une partie, le corps dépassant largement marginalement	Couvre la totalité de la partie postérieure du corps
	Rostre..............	Non visible de la face dorsale. Ne dépasse pas de la partie antérieure	Rostre se projetant nettement en avant du corps	Rostre dépassant, mais légèrement de la partie antérieure
	Ventouses génitales et base de l'ædeagus...	Trois paires de ventouses. « Racines » à la base de l'ædeagus	Une paire (**). Pas de « racines »	Trois paires. « Racines » peu distinctes
	Aire antérieure de l'ædeagus............	Sensiblement rectiligne (180°)	Angle net (90°)	Angle net (90-100°)
♀........	Dimensions (μ)......	216 × 150	190 × 140	*Gravides*, 170 × 100 (extrêmes : 161-181 × 95-104) *Non gravides*, 159 × 95 (extrêmes : 143-171 × 80-106)
	Aire derrière l'ouverture génitale.......	Mal définie et délimitée	Nettement définie par suture	Délimitée, mais par une suture très peu marquée

(*) Les caractères figurant dans ce tableau comparatif et concernant *P. penrosei* et *P. jellisoni* sont extraits, soit du texte, soit des schémas donnés par Baker. Il convient de noter que la redescription de cet auteur, pourtant effectuée sur le matériel même de Weidman en ce qui concerne *P. penrosei*, diffère assez nettement, par certains caractères, de celle de ce dernier. Par exemple, Weidman donne comme dimensions : pour les femelles gravides, 193 × 108 μ alors que Baker donne, après mensuration sur ce même matériel, 216 × 150 μ, soit des dimensions nettement plus grandes; pour les mâles, 164 × 105 μ, alors que Baker donne 182 × 133 μ.

(**) Ce caractère est donné avec réserve par Baker, compte tenu du petit nombre d'exemplaires mâles qu'il a pu examiner.

Autres caractères morphologiques ([4]). — Cet acarien a un aspect très particulier en raison, d'une part, de son épaisseur identique à sa largeur, d'autre part de l'insertion très latérale des pattes, de l'orientation enfin de celles-ci. En effet, toutes les pattes sont nettement orientées vers l'avant et vers la face dorsale à un point tel que leur extrémité atteint et souvent dépasse le niveau le plus élevé de la partie dorsale.

Formes jeunes : œufs (à l'intérieur de femelles gravides), 85 × 57 μ; larve hexapode, 105 × 70 μ; nymphe (?) octopode, 110 × 75 μ.

Conditions de la récolte. — Cette parasitose fut observée sur coupes histologiques de fragments de poumon fixés au Bouin acétique et inclus à la paraffine. L'examen sur coupe ne permettant pas l'étude systématique,

le fragment de poumon inclus dans la paraffine fut des-inclus et réhydraté. Les acariens furent alors libérés par dilacération du parenchyme, puis montés entre lame et lamelle dans le rhodoviol. Il est possible que ces diverses manipulations (fixation, puis déshydratation et réhydratation) aient été à l'origine de modifications de la taille réelle des acariens. La plupart des exemplaires examinés ne semblent pas cependant particulièrement rétractés. Il convient d'ailleurs de remarquer que la description de *P. jellisoni* fut effectuée par Baker sur des acariens obtenus dans des conditions voisines, également par dilacération de poumons préalablement fixés. Les différences de taille entre *P. jellisoni* et *P. tiollaisi* gardent donc, en valeur relative, toute leur signification.

Hôte : Campagnol roussâtre (*Clethrionomys glareolus*).

Localisation : Poumon (bronchioles et alvéoles pulmonaires).

Provenance : Pluvigné, Morbihan (15 avril 1962) ouest de la France.

Syntypes : 16 femelles adultes, dont 6 gravides; 3 mâles adultes.

Ce matériel, ainsi que quatre nymphes (?) octopodes et deux larves hexapodes (malheureusement en mauvais état), figure, en trois préparations entre lame et lamelle, dans les collections du laboratoire.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) Nous dédions cette espèce à notre ami et collègue R. Tiollais, professeur de Chimie organique, Assesseur du Doyen à la Faculté de Médecine et Pharmacie de Rennes.

(2) E. W. Baker, *J. Parasitology*, 37, 1951, p. 583.

(3) F. D. Weidman, *J. Parasitology*, 3, 1917, p. 82.

(4) Il ne nous est pas possible de savoir si ces caractères sont de valeur spécifique, ou simplement générique. En effet, les descriptions et schémas de Weidman et de Baker ne renferment que peu de précisions les concernant.

(*Laboratoire de Parasitologie et Zoologie appliquée de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Rennes.*)

PHYSIOLOGIE. — *Essais d'analyse de l'électroencéphalogramme par traduction auditive.* Note (*) de M. **Jacques Seylaz**, présentée par M. Léon Binet.

L'analyse physique de l'électroencéphalogramme (E. E. G.) n'apporte d'avantage décisif que sur le simple examen visuel du tracé. De même l'analyse des fréquences décelables dans un mot est décevante. Un mot est toujours reconnaissable à l'oreille bien que son spectre de fréquences soit très dissemblable lorsqu'il est prononcé par différentes personnes. Inversement l'E. E. G. artificiellement accéléré aurait pu donner à l'oreille une synthèse significative. L'expérience a été négative ce qui, d'autre part, démontre que l'analyse physique de l'E. E.G. est un problème quasi insoluble.

De nombreuses méthodes physiques ont été consacrées à l'analyse de l'électroencéphalogramme (E. E. G.). Le spectre des fréquences, des oscillations, entre autres, ont fait l'objet d'études approfondies. Ces recherches donnent des renseignements sur des phénomènes de courte durée. Elles ne peuvent mettre en évidence des effets de synthèse ou de répétition.

La constatation de quelques rythmes et notamment la constance de la fréquence du rythme α pouvaient laisser supposer que, dans une analyse plus globale, il se dégagerait des informations d'ordre supérieur mais tous les travaux basés sur des analyses physiques et morphologiques n'ont abouti qu'à mettre en évidence la très grande complexité des rythmes de l'E. E. G.

Cependant les praticiens tirent un excellent parti de l'examen simplement visuel de l'E. E. G. Leur longue expérience leur fait immédiatement saisir le faciès d'ensemble du tracé caractéristique de nombreuses anomalies d'origine pathologique.

Ceci nous a tenté de rechercher une technique nouvelle qui, si elle ne parvenait pas à donner des renseignements plus précis, pourrait au moins expliquer l'échec de toutes les tentatives d'analyse physique de l'E. E. G.

L'étude des différentes fréquences décelables dans un mot par exemple a montré la pauvreté sémantique des analyses physiques. En effet, le même mot, toujours reconnaissable à l'oreille sans aucune hésitation, donne cependant des tracés et des distributions de fréquences extrêmement dissemblables lorsqu'il est prononcé par différentes personnes.

Ceci nous fait penser qu'inversement des fréquences audibles apparemment distribuées au hasard telles que celles que donneraient des E. E. G. accélérés pouvaient former à l'oreille une synthèse significative. Il suffisait donc, en principe, d'enregistrer un E. E. G. sur une bande magnétique, puis de dérouler celle-ci plus rapidement. On obtiendrait ainsi des sons audibles susceptibles peut-être d'une synthèse auditive.

Technique. — Notre problème constituait à établir un système d'accélération faisant passer la bande de fréquences intéressantes de l'E. E. G.

(4-40 Hz) à une bande audible. Nous avons utilisé, dans ce but, deux enregistreurs de type commercial dont les caractéristiques des courbes de réponse (fréquences-amplitude) sont les suivantes :

Petite vitesse (4,75 cm/s), bande linéaire : 100-2 000 Hz.

Grande vitesse (19,0 cm/s), bande linéaire : 100-8 000 Hz.

Il suffisait donc d'enregistrer l'E. E. G. à faible vitesse et de transposer l'enregistrement quatre fois plus rapidement sur le second enregistreur. Trois accélérations successives transposaient la bande de fréquences de l'E. E. G. dans une bande de fréquences parfaitement audible (200-2 000 Hz).

Comme l'indique la courbe de réponse des appareils utilisés, il n'est pas possible d'enregistrer directement l'E. E. G. en raison des basses fréquences qui le composent. Nous avons tourné la difficulté en construisant un modulateur d'amplitude dont la fréquence porteuse est calculée en fonction des limites des enregistreurs. La fréquence de 500 Hz répond à ces exigences et se laisse parfaitement moduler par l'E. E. G.

Le modulateur est en fait un oscillateur à résistances-capacités classique à circuit déphaseur. L'amplitude de l'oscillation est directement proportionnelle à la tension d'alimentation. Le signal à moduler (E. E. G.) est préalablement amplifié et l'artifice de notre montage est de l'appliquer à la tension d'alimentation de l'oscillateur.

Résultats. — Notre étude a porté sur des enregistrements d'E. E. G. d'une durée de 1 h environ. L'avantage essentiel de notre technique est de nous permettre d'analyser ces enregistrements très rapidement (1 mn environ) et de nous donner une impression globale, synthétique. Nous avons été frappé par le caractère uniforme, l'aspect quasi stochastique de ce « chant du cerveau ». Nous avons pu mettre en évidence l'uniformité du spectre de fréquence intervenant dans cette audition. Seule la fréquence du rythme α, fréquence modulée d'ailleurs au hasard se détache nettement de ce bruit.

Un résultat plus important, est d'avoir pu montrer ainsi que, même globalement, il n'y a aucun effet de corrélation entre deux événements même lointains.

Lorsqu'il y a des phénomènes d'autocorrélation, comme il s'en présente lorsque l'écorce cérébrale est l'objet de variations de potentiels évoqué par des sensations sensorielles, ces corrélations sont à courts termes sans répétitions visibles.

Un autre ordre de considérations, auquel nous avons été conduit, concerne la complexité des phénomènes rythmiques intervenant dans un E. E. G. On pouvait supposer que, s'il n'y avait pas de phénomènes rythmiques très dégagés, il pouvait exister des groupements de fréquences bien caractéristiques. Or ces derniers se seraient manifestés par des sons ou des bruits particuliers dans l'audition des bandes magnétiques.

Si même le pouvoir d'analyse et de synthèse de l'oreille ne permet pas de distinguer quelques informations significatives, il paraît d'autant plus illusoire de chercher une information par quelque analyse physique. De toutes façons, il résulte des considérations ci-dessus que l'analyse directe des E. E. G. est un problème quasi insoluble en raison de sa complexité et de son incohérence excessives.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(*Laboratoire de Physiologie générale de la Faculté des Sciences,*
9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Dispersion du tissu hépatique à l'état de cellules isolées.* Note (*) de Mme **Monique Castagna** et M. **Jean Chauveau** (1), présentée par M. Maurice Fontaine.

L'aspect morphologique des suspensions de cellules isolées du foie de Rat, préparées par une méthode rapide et à rendement élevé, est décrit. Les différents types cellulaires du tissu hépatique sont représentés dans les suspensions. La dispersion et la pureté des préparations sont contrôlées au microscope optique; l'intégrité de l'ultrastructure a été appréciée au microscope électronique. Le taux de conversion est comparé à celui des principales méthodes précédemment décrites.

En dehors de ses applications classiques dans le domaine de la Virologie, la cellule isolée à partir d'un tissu solide, offre de multiples possibilités en Biologie : c'est un matériau se substituant à l'homogénat et à la coupe fine, un intermédiaire dans le fractionnement de tissus hétérogènes, un moyen d'approche de la perméabilité et des interactions cellulaires ou de la diffusion métastatique des tumeurs, par exemple.

Notre propos étant l'étude des différentes populations cellulaires du tissu hépatique, nous avons adopté le principe d'isolement d'Anderson (2), qui, procédant par perfusion, est bien adapté à la structure trabéculaire du foie. Les critères que retenus pour mettre au point notre méthode sont l'élimination totale des débris et des structures libérées à partir des cellules détruites, l'amélioration du rendement, la représentation qualitative de tous les types cellulaires et la préservation de leurs potentialités biochimiques.

Technique. — Nous expérimentons sur des rats Wistar (WAG) après anesthésie à l'éther. Le foie est perfusé *in situ* en moins de 5 mm par la veine sus-hépatique, sous une pression de 1 m d'eau, avec un mélange en parties égales de solution de Hank (sans calcium) et de citrate de sodium isotonique 0,077 M. La perfusion comme toutes les opérations ultérieures est effectuée à 0-4°C. Le foie est prélevé rapidement, essoré, pesé, grossièrement coupé et introduit dans un homogénéiseur de Potter, dont le jeu entre piston et cylindre est de 1 mm, avec 9 vol d'une solution de Ficoll à 10 % ($d_{0°} = 1{,}036$ et $\eta_{10°} = 8{,}54$ cp) préparée en milieu de Hank (sans calcium). Après 25 à 30 déplacements à la main du piston, la suspension est filtrée sur une toile de nylon de 200 μ, puis sur un tamis d'acier inoxydable de 42 μ. Finalement, la suspension dont la densité est légèrement abaissée par addition de solution de Hank (1 pour 20) est déposée à la surface d'une couche de Ficoll à 10 % de telle sorte que les hauteurs respectives dans le tube h_s et h_0 soient dans le rapport 1/3 puis centrifugée horizontalement 10 mn à 1 100 g (accélération moyenne). Un lavage pratiqué dans les mêmes conditions permet l'élimination complète des structures cytoplasmiques des cellules détruites. Les noyaux libres sont alors les seuls contaminants; nous les sédimentons en soumettant

la suspension à une accélération de 125 000 g pendant 10 mn dans un milieu de Ficoll à 40 % ($d_{0^\circ} = 1,19$).

D'autre part, il est possible d'isoler directement à partir de la suspension filtrée, la fraction parenchymateuse par une variante de la technique précédente : $h_s/h_0 = 1$; 90 s à 750 g. Un lavage dans les mêmes conditions fait tomber à environ 1 % la contamination par les noyaux et les autres cellules. Cette préparation est achevée en 20 mn.

Les suspensions ont été soumises à différents tests, nous n'exposerons ici que les résultats morphologiques, l'étude biochimique fera l'objet d'une prochaine publication.

Résultats. — 1° *Examen au microscope optique.* — La nigrosine se révèle à la concentration de 0,25 % un bon colorant des cellules isolées : la membrane apparaît noire, le noyau violet, et le cytoplasme incolore ou rose pâle. L'observation des suspensions colorées :

— confirme leur excellente dispersion : absence de groupes de plus de deux cellules (*fig.* 1);

— rend compte de la contamination négligeable des préparations (*fig.* 2 et 3);

— permet de déterminer par comptage le nombre de cellules isolées dans la suspension purifiée.

Nous retrouvons, $7.10^7 \pm 1.10^7$ cellules par gramme de foie perfusé. Le nombre de cellules contenues dans 1 g de *foie perfusé* étant calculé par le rapport de la teneur en DNA par gramme sur la teneur moyenne en DNA d'une cellule, le rendement moyen de nos préparations ainsi évalué est d'environ 50 %. Le pourcentage de destruction, établi par comptage des noyaux et des cellules dans les suspensions non centrifugées, est compris entre 15 et 25 % en appliquant la formule : noyaux libres $\times$ 0,71/cellules + noyaux libres $\times$ 0,71.

[L'introduction du facteur 0,71 est destinée à tenir compte de la présence selon Harrison (³), de 30 % de cellules binucléées dans le foie de Rat.]

Ces valeurs permettent d'estimer à environ 30 % les amas de cellules non dissociés.

2° *Examen au microscope électronique.* — Les échantillons, fixés à l'acide osmique à 1 % et inclus dans le vestopal, révèlent, dans le cas des hépatocytes un noyau sphérique à contour légèrement festonné, une

Explication des figures

Fig. 1. — Suspension de cellules isolées de foie avant l'élimination des débris (G × 200).

Fig. 2. — Suspension purifiée d'hépatocytes (G × 100).

Fig. 3. — Suspension d'hépatocytes conservée 2 h à 0°. *En bas, à droite,* une cellule tétranucléée (G × 500).

Fig. 4. — Suspension totale des cellules de foie, 4 h après le sacrifice de l'animal (G × 200).

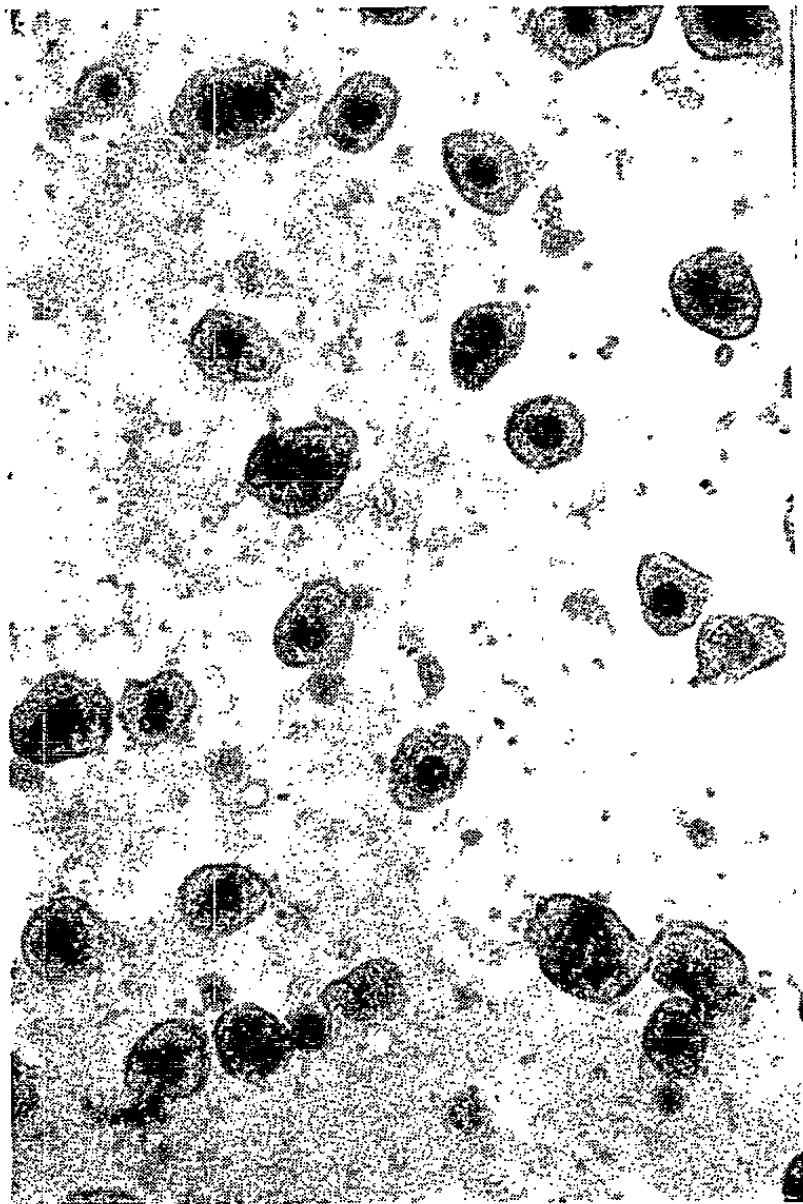


Fig. 1.

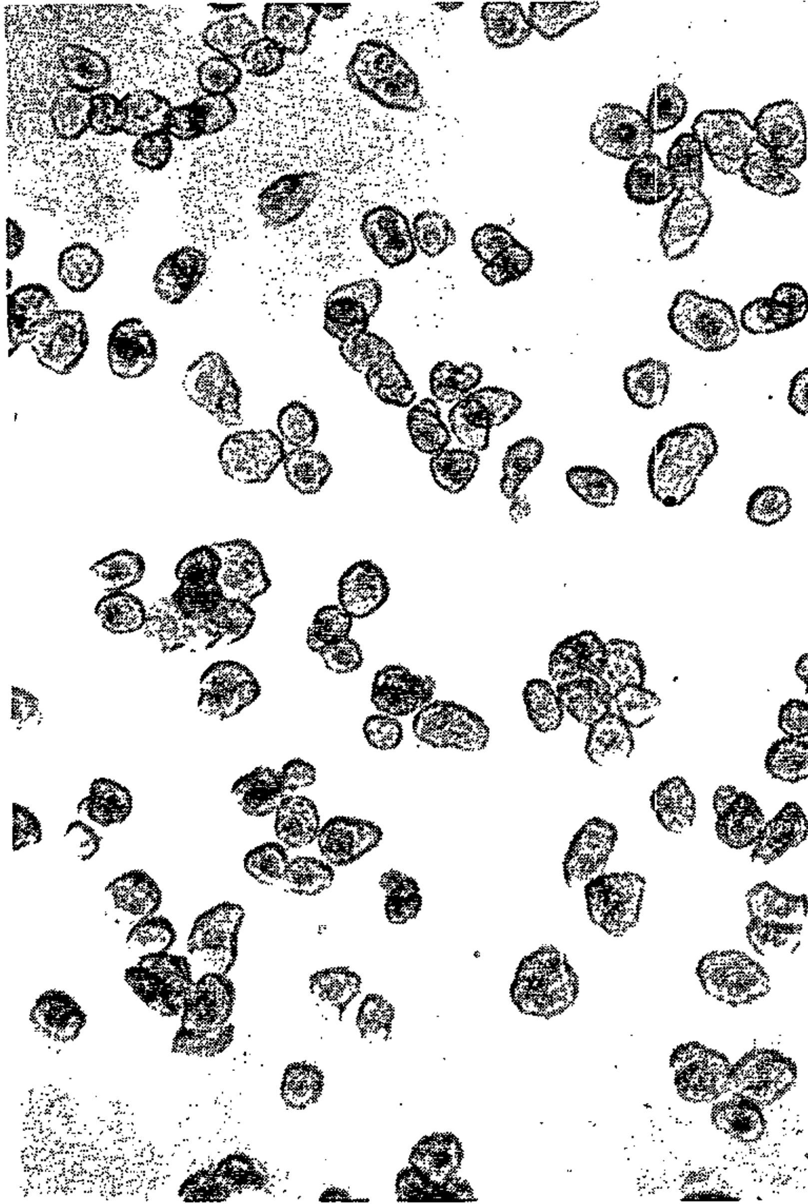


Fig. 2.

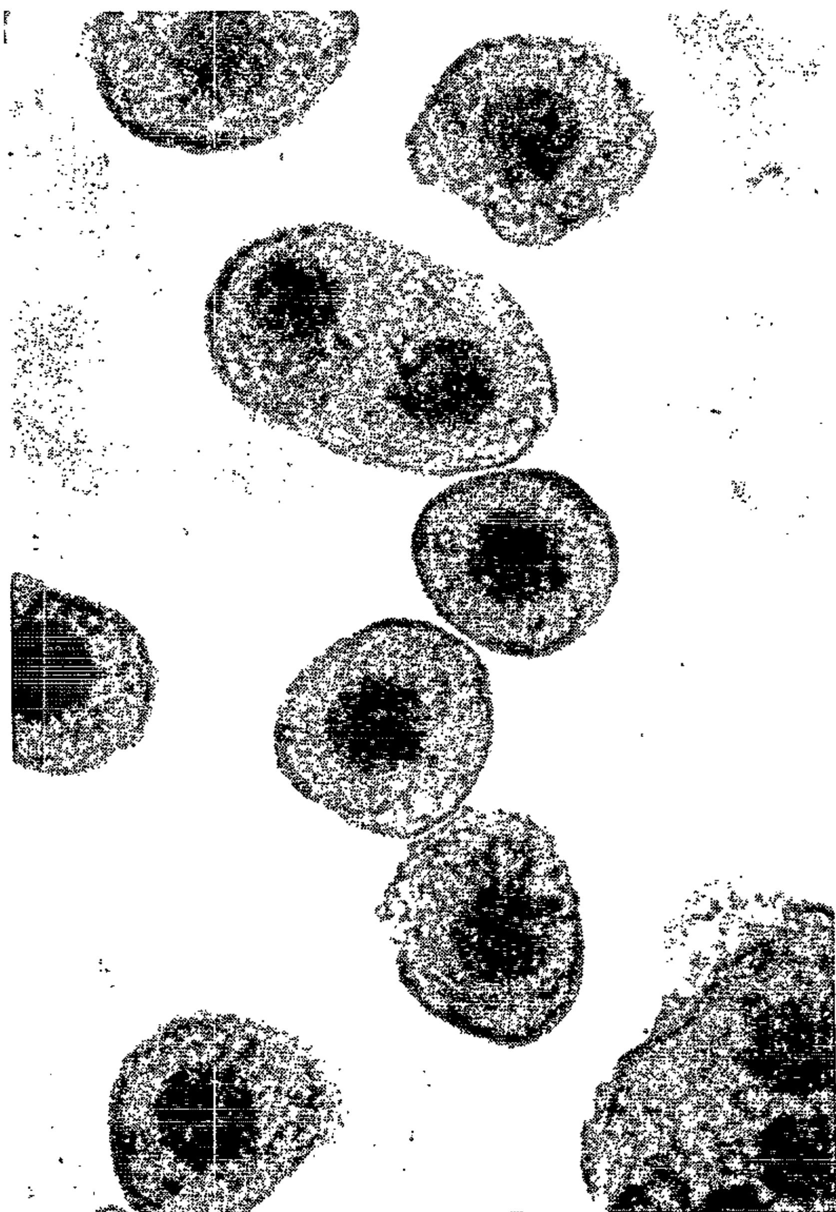


Fig. 3.

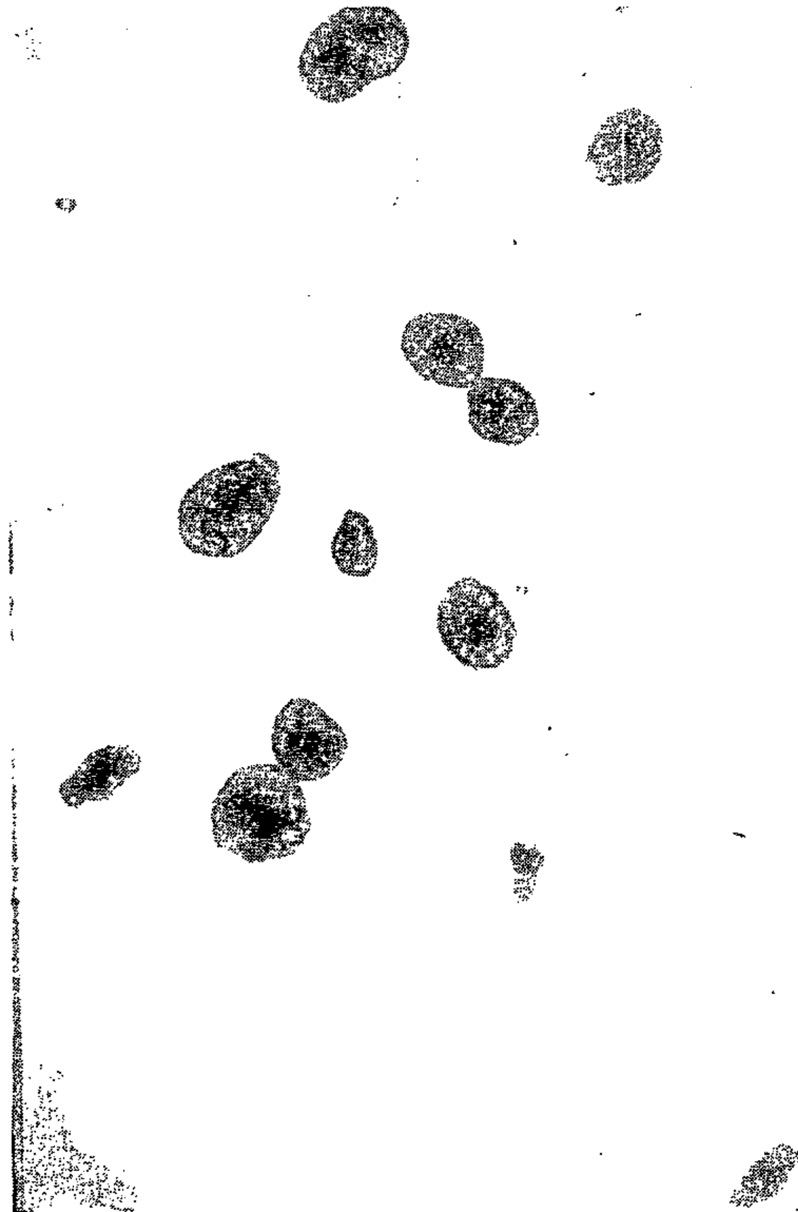


Fig. 4.

membrane parfois interrompue (artefact peut-être dû au milieu d'inclusion) des mitochondries denses à crêtes bien visibles et un réseau endoplasmique à l'aspect vésiculeux. L'ultrastructure apparaît donc peu modifiée.

Discussion. — La nigrosine a été utilisée par Kaltenbach ([4]) pour différencier les cellules d'ascite mortes, qui se colorent uniformément en noir, des cellules vivantes incolores. La fixation de ce colorant par le noyau des cellules isolées suggère une modification de la perméabilité de la membrane plasmatique, hypothèse que l'étude biochimique confirmera.

— La dégénérescence des cellules isolées est rapide : moins de 2 h après leur préparation elles présentent une vacuolisation du cytoplasme visible au microscope optique (*fig.* 4).

— Le pourcentage de destruction utilisé par certains auteurs pour apprécier leur méthode d'isolement n'est pas, à lui seul, une critère valable car il ne reflète pas la conversion du tissu entier en cellules. A cet égard, une comparaison des méthodes décrites pour le foie du rat serait impossible si une étude critique due à Laws et Stickland ([5]) en 1956 ne nous permettait d'évaluer approximativement leur rendement : 15 % par celle d'Anderson, 2 % par celle de Kaltenbach ([6]) et 1 % par celle de Longmuir et Rees ([7]). Les modifications apportées à la méthode d'Anderson par Jacob et Bhargava ([8]) en 1962 augmentent son rendement (1 à $5{,}5.10^7$ cellules/g). Nos conditions permettent une conversion encore plus poussée (50 %) que nous ne pouvons améliorer (en prolongeant le temps d'action du citrate, par exemple) sans nuire à l'intégrité des cellules.

— La répartition des populations cellulaires dans les suspensions n'est pas celles du tissu hépatique car nous ne retrouvons que 20 % environ des cellule non parenchymateuses, le reste étant retenu par les fibres conjonctives.

En conclusion, nos recherches aboutissent à la possibilité d'obtenir avec un rendement élevé des cellules hépatiques isolées dont les caractères morphologiques sont très proches de ceux des cellules organisées en tissu. Ces résultats favorables nous semblent dus, en partie, à l'utilisation d'un nouveau milieu de dispersion à base de Ficoll, polysaccharide synthétique dont l'usage fut introduit par Holter et Moller ([9]). En plus d'une action dispersante propre, il exerce grâce à sa viscosité élevée un effet protecteur sur les cellules au moment de la désagrégation mécanique du tissu et permet ensuite de contrôler les sédimentations. On peut faire varier la concentration du Ficoll sans dommage pour les cellules car ses solutions sont dépourvues d'effet osmotique; il est neutre, chimiquement inerte et n'interfère pas avec la plupart des déterminations biochimiques.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

([1]) Le Professeur C. Rouiller de Genève a fait les examens au microscope électronique.

([2]) N. G. Anderson, *Science*, 117, 1953, p. 627.

([3]) M. F. HARRISON, *Nature*, 171, 1953, p. 611.
([4]) J. P. KALTENBACH, M. H. KALTENBACH et W. B. LYONS, *Exp. Cell. Res.*, 15, 1958, p. 112.
([5]) J. O. LAWS et L. H. STICKLAND, *Nature*, 178, 1956, p. 309.
([6]) J. P. KALTENBACH, *Exp. Cell. Res.*, 7, 1954, p. 568.
([7]) I. S. LONGMUIR et W. REES, *Nature*, 177, 1956, p. 997.
([8]) S. T. JACOB et P. M. BHARGAVA, *Exp. Cell. Res.*, 27, 1962, p. 453.
([9]) H. HOLTER et K. M. MØLLER, *Exp. Cell. Res.*, 15, 1958, p. 631.
(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse 16, avenue Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.*)

BIOLOGIE. — *Action de la cortisone ou de certains de ses dérivés sur la croissance cellulaire* in vitro. Note (*) de Mme **Colette Aujard** et **Édith Chany**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous montrons que la cortisone et ses dérivés ont des effets inverses sur des cellules en culture selon leur état de croissance : diminution du rendement dans le cas de bonne croissance, amélioration du rendement dans le cas de mauvaise croissance, ce qui tend à établir un équilibre.

Ces effets seraient dus à des modifications de multiplication cellulaire auxquelles se surajouteraient, pour les doses fortes d'hormones, une action léthale.

Depuis quelques années, certains auteurs [(1) à (7)] recherchant les effets de la cortisone ou de ses dérivés sur la croissance de différents types de cellules cultivées *in vitro*, ont constaté pour la plupart une inhibition de croissance sous l'effet de ces hormones.

Si la cortisone entraîne une diminution du nombre de cellules, simplement en empêchant ou en perturbant la multiplication cellulaire, on ne doit plus pouvoir observer cette diminution lorsque la cortisone est ajoutée à des cultures peu proliférentes. Au contraire, on doit trouver une diminution si l'hormone exerce une action léthale sur les cellules.

C'est pourquoi afin de dissocier ces deux mécanismes, il nous a semblé utile d'avoir des cultures de croissance plus ou moins active.

Nous nous sommes adressés à différentes souches de cellules de lignées continues cancéreuses (KB et Hep II) et normales de première explantation (rein de Singe, embryon de Rat).

En faisant varier les conditions expérimentales (quantité de cellules ensemencées, teneur du milieu en sérum), nous avons pu obtenir des cultures de rendements différents.

D'autre part, nos prédécesseurs avaient utilisé des concentrations en hormones généralement élevées; il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence de doses plus physiologiques afin d'éliminer au maximum la possibilité d'un effet purement toxique. Nous avons employé la cortisone, l'hydrocortisone ou la triamcinolone à des doses logarithmiques croissantes allant de 0,0001 à 100 μg par millilitre de suspension cellulaire.

La suspension initiale dont la concentration en cellules est déterminée, est répartie de façon homogène, soit dans des tubes de Kahn (1 ml), soit dans des piluliers (10 ml), selon les expériences. Pour les témoins comme pour chaque dilution de cortisone, les essais comportent quatre exemplaires.

Les cultures sont incubées pendant quatre jours puis remises en suspension dans une solution de « versène » en vue du dénombrement des cellules qui est effectué soit à l'hématimètre de Nageotte dans le cas des tubes de Kahn, soit au compteur de particules « Coulter » dans le cas des piluliers.

Effet de la cortisone ou de ses dérivés sur le nombre de cellules obtenues à partir de culture ayant des rendements de croissance différents.

Souche.	Dérivés de l'hormone utilisés (*).	Hormone (μg/ml). 0.	0,0001.	0,001.	0,01.	0,1.	1.	10.	100.	Rendements des témoins (3-4 jours).	Sens général de la variation (100 excepté).
Hep II	HH	152,1	-	144,7	152,7	119,8	91,4	88,9	64,6	2,2	—
	HH	98,4	-	102,1	92,1	71,7	50,7	59,0	37,0	2,1	—
	HH	99,2	-	103,9	100,4	64,5	72,3	75,2	59,0	1,4	—
	AH	57,3	56,4	58,7	55,9	46,5	45,3	48,8	29,8	1,2	—
	HH	9,4	-	-	9,9	10,3	10,3	13,1	7,7	0,5	+
	HH	12,4	-	-	14,0	16,9	17,9	17,2	16,3	0,4	+
KB	HH	137,3	-	-	130,3	115,5	103,8	99,7	88,8	2,3	—
	HH	91,8	-	-	85,0	85,4	80,0	79,8	66,2	2,2	—
	HH	114,4	-	107,4	103,7	91,8	99,8	108,7	108,7	1,4	—
	AH	192,0	-	-	197,0	177,9	185,9		179,0	1,9	—
	HH	25,6	26,2	27,9		31,7	32,1	34,4	25,1	0,6	+
	HH	24,8	24,7	36,7	37,0	37,9	37,3	33,4	15,8	0,5	+
	C	36,8	-	43,4	43,0	48,0	55,1	53,1	27,0	0,6	+
	T	14,6	-	-	20,2	36,2	34,0	26,0	-	0,4	+
Rein de singe	HH	50,1	-	-	-	47,2	41,4	40,1	15,4	Moyen (**)	—
	HH	8,8	-	9,1	9,7	11,3	12,3	12,7	4,0	Faible	+
Embryon de rat	HH	34,3	-	27,5	31,0	18,8	7,0	3,9	-	Moyen (**)	—

Les résultats sont exprimés en milliers de cellules par millilitre de suspension initiale.

(*) Hormones utilisées : HH, hémisuccinate d'hydrocortisone (Roussel); AH, acétate d'hydrocortisone (Roussel); C, cortisone (Uclaf); T, triamcinolone (Specia).

(**) Il s'agit ici de cultures de cellules de première explantation. Il est difficile dans ce cas d'apprécier le nombre de cellules viables au départ.

De l'examen du tableau, il ressort :

1° que les fortes doses (100 μg/ml) d'hormone dans presque tous les cas diminuent considérablement le nombre de cellules des cultures. Cette diminution atteint souvent 50 %. Ceci est en accord avec les résultats de nos prédécesseurs qui ont le plus souvent employé des concentrations élevées d'hormone;

2° que pour les concentrations faibles et moyennes (0,01 à 10 μg/ml) les effets de l'hormone sont de deux types opposés : on observe soit une diminution, soit une augmentation du nombre de cellules selon les expériences.

Dans le premier cas (diminution) l'effet augmente généralement quand la concentration en hormone augmente.

Dans le deuxième cas (augmentation), l'effet maximal est généralement obtenu pour les doses moyennes (0,1-1 μg/ml).

On constate que l'effet de l'hormone, positif ou négatif, est toujours en rapport avec le rendement des cultures quelle que soit la souche cellulaire étudiée : l'hormone freine la croissance de cultures dont la prolifération

est active; par contre, elle améliore le rendement de cultures dont les conditions de croissance sont défavorables.

Aussi, si l'on excepte les concentrations élevées (100 μg/ml) qui sont probablement toxiques pour les cellules, l'hormone semble agir essentiellement sur la multiplication puisque lorsque les cultures sont peu proliférentes, il n'y a pas diminution du nombre de cellules.

Au contraire, ce nombre augmente dans ce cas. Sans exclure la possibilité d'une survie accrue des cellules, on peut admettre que la cortisone stimule la multiplication cellulaire. Nos études en cours sont en faveur de cette hypothèse.

Mais comment expliquer alors l'effet « inhibiteur » de la multiplication dans les cultures en croissance active ?

Selon nous, la cortisone ou ses dérivés stimulerait la multiplication cellulaire quand celle-ci n'atteint pas son maximum (d'où augmentation du nombre de cellules observée dans le cas de cultures ayant un mauvais rendement). Par contre, dans le cas où la prolifération est déjà optimale, cette action deviendrait nulle.

Par ailleurs, on sait que la cortisone et ses dérivés peuvent créer des anomalies de mitose. Dans une publication ultérieure concernant les modifications morphologiques des cellules en culture sous l'action de la cortisone, nous montrerons qu'on dénombre un taux élevé de mitose anormales en présence de l'hormone : Beaucoup des cellules filles deviennent des cellules monstres, d'autres ne sont pas viables et meurent. Ceci entraîne une diminution du nombre de cellules par rapport aux cultures témoins ayant une bonne croissance bien que la multiplication soit active en présence de l'hormone.

Dans le cas où les conditions réalisées donnent une multiplication sous-optimale, en présence de l'hormone un certain nombre de cellules filles sont détruites également mais la prolifération étant plus active que chez les témoins, il en résulte un gain de cellules.

Ainsi, les effets inverses de la cortisone sur la croissance des cultures peuvent être considérés comme étant la résultante de deux actions : perturbation ou stimulation des mitoses, l'une ou l'autre de ces actions prédominant selon l'état de prolifération des cultures.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) A. D. Bass et C. C. Snell, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 134, n° 1, 1961, p. 83-87.
(2) J. D. Gabourel, et L. Asonow, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 136, 1962, p. 213-221.
(3) H. Grossfeld et C. Organ, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 86, 1954, p. 63-68.
(4) M. Holden et L. B. Adams, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 95, 1957, p. 364-368.
(5) N. Kaufman, E. J. Mason et T. D. Kinney, *Amer. J. Path.*, 29, n° 4 1953, p. 761-766.
(6) I. Kline, J. Leighton, M. Belkin et H. Corr, *Canc. Res.*, 17, n° 8, 1957, p. 780-784.
(7) J. S. Wellington et H. D. Moon, *Fed. Proc.*, 19, 1960, p. 158.

(Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse, 16, avenue Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.)

BIOLOGIE. — *Influence du β-mercaptoéthanol sur la régénération de* Dugesia gonocephala (*Turbellarié, Triclade*). Note (*) de M. **André Gabriel**, présentée par M. Étienne Wolff.

Les solutions de mercaptoéthanol de concentration supérieure à M/750 sont toxiques pour la Planaire *Dugesia gonocephala* normale ou en régénération. Dans les solutions de concentration M/2000 la migration des néoblastes se produit, mais la différenciation des tissus est bloquée. Dans les solutions moins concentrées les Planaires survivent et la différenciation des tissus, au cours de la régénération, est normale.

On sait que le β-mercaptoéthanol ($HSCH_2—CH_2OH$) inhibe la régénération des Batraciens et des Planaires [Brachet ([1])]. Or, au cours de la régénération des Planaires, les deux phases caractéristiques sont la formation du blastème, grâce à la migration et à la multiplication des néoblastes, et la différenciation des nouveaux tissus. Dans ce travail nous avons essayé de déterminer quelle phase est sensible à l'action du mercaptoéthanol.

1. *Toxicité du mercaptoéthanol.* — Dans les solutions de concentration égale ou inférieure à M/2 000 les *Dugesia gonocephala* vivent bien et régénèrent une tête avec un léger retard sur les témoins. On constate seulement que le blastème ne se pigmente pas, comme l'ont déjà remarqué Descotils-Heernu et coll. ([2]). La survie des Planaires normales ou en régénération devient de plus en plus courte au fur et à mesure que la concentration des solutions augmente (*fig.* 1). Les solutions utilisées sont renouvelées chaque jour.

2. *Action du mercaptoéthanol sur la migration des néoblastes.* — Dans une solution M/1 000, *Dugesia gonocephala* survit environ 10 jours. Après décapitation, toutes les Planaires (120 individus) forment un blastème de régénération comparable en taille à celui des témoins. A 4 jours le bourgeon de régénération est constitué de néoblastes riches en RNA colorable par la pyronine (*fig.* 2). Les différentes phases de la mitose des néoblastes sont décelables dans le corps de la Planaire jusqu'à la limite de la zone sectionnée (*fig.* 3).

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 2. — Coupe transversale d'un bourgeon de 4 jours.

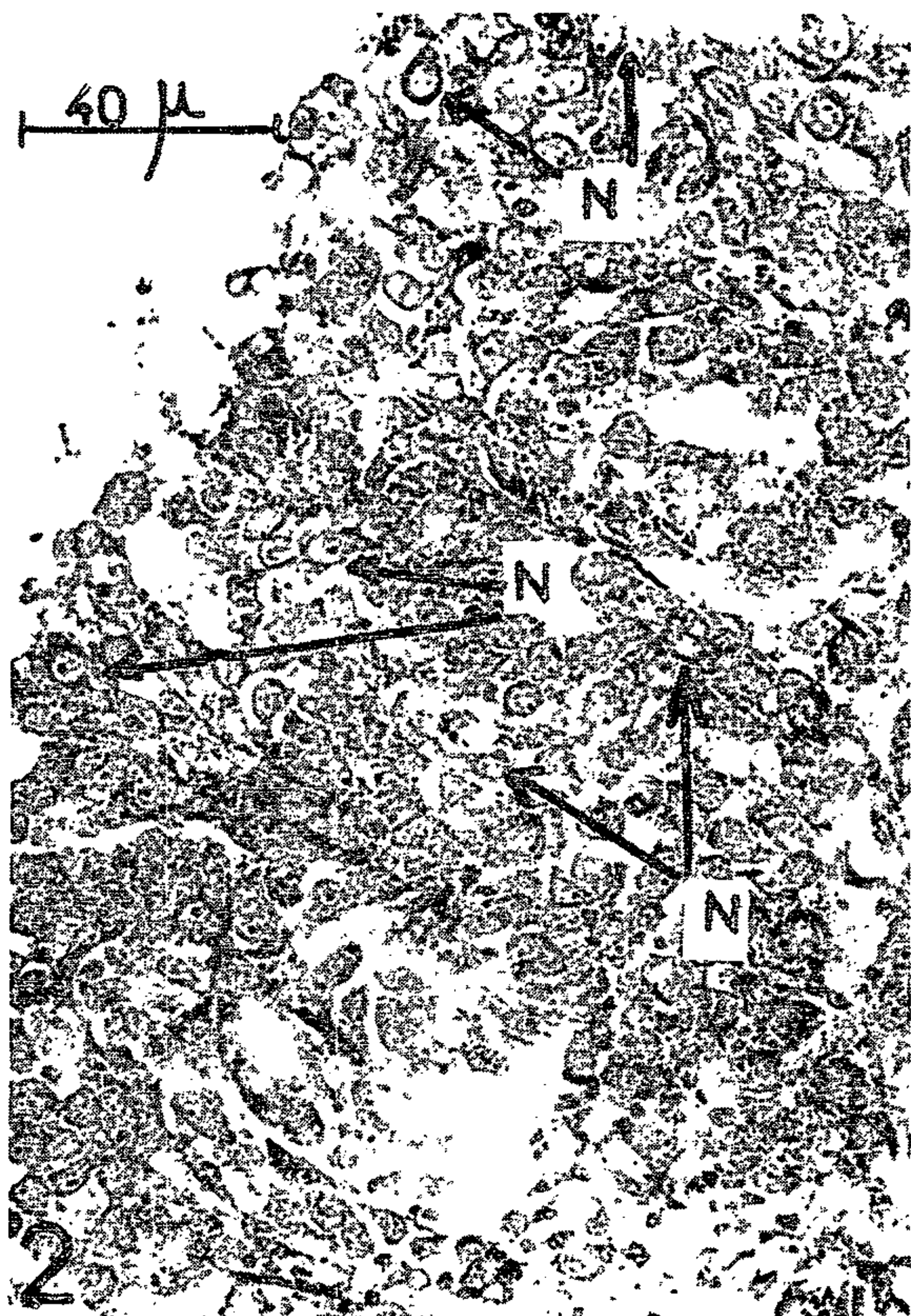
Fig. 3. — Division d'un néoblaste dans le corps de la Planaire.

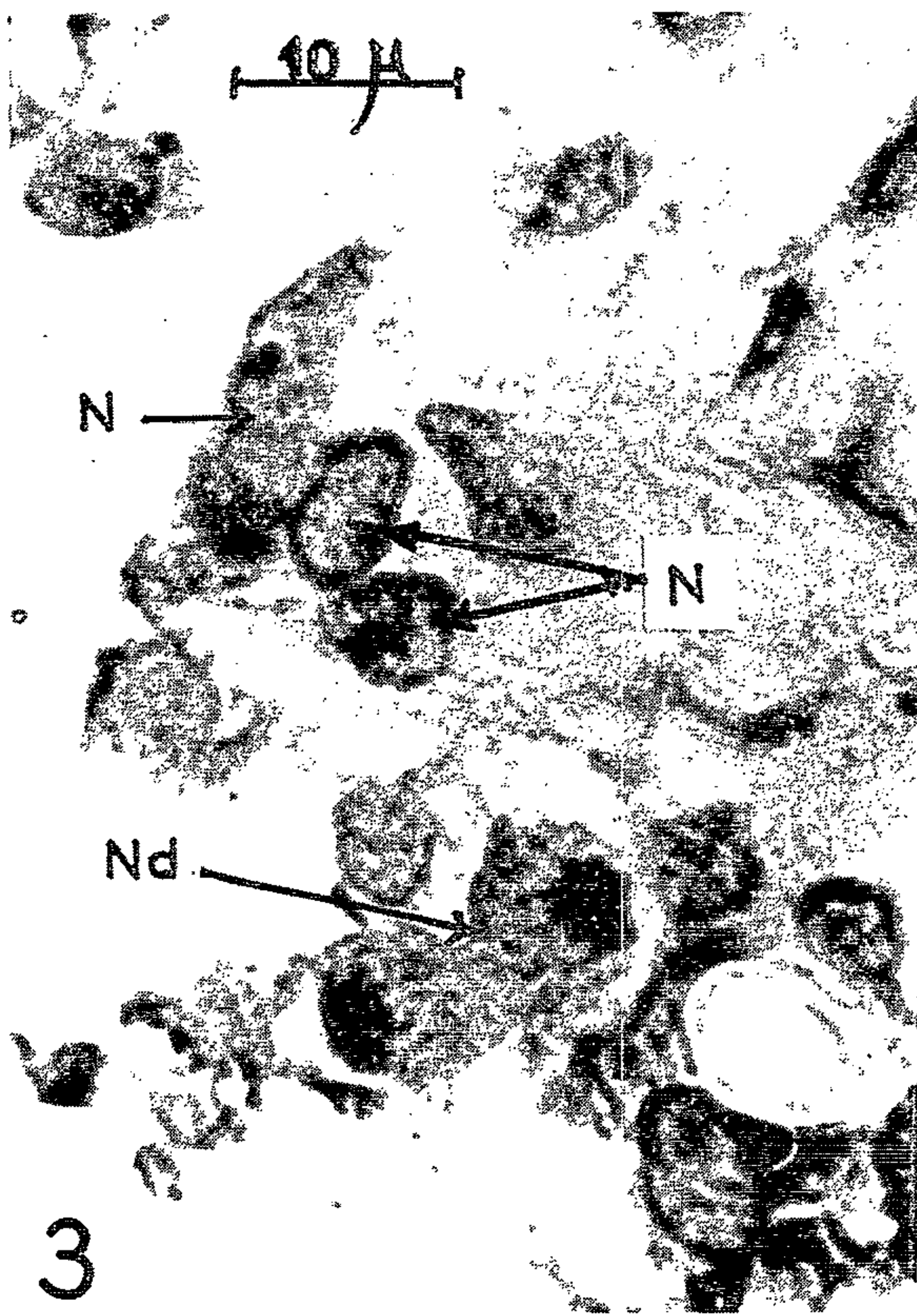
Fig. 4. — Coupe longitudinale d'un bourgeon de 6 jours.

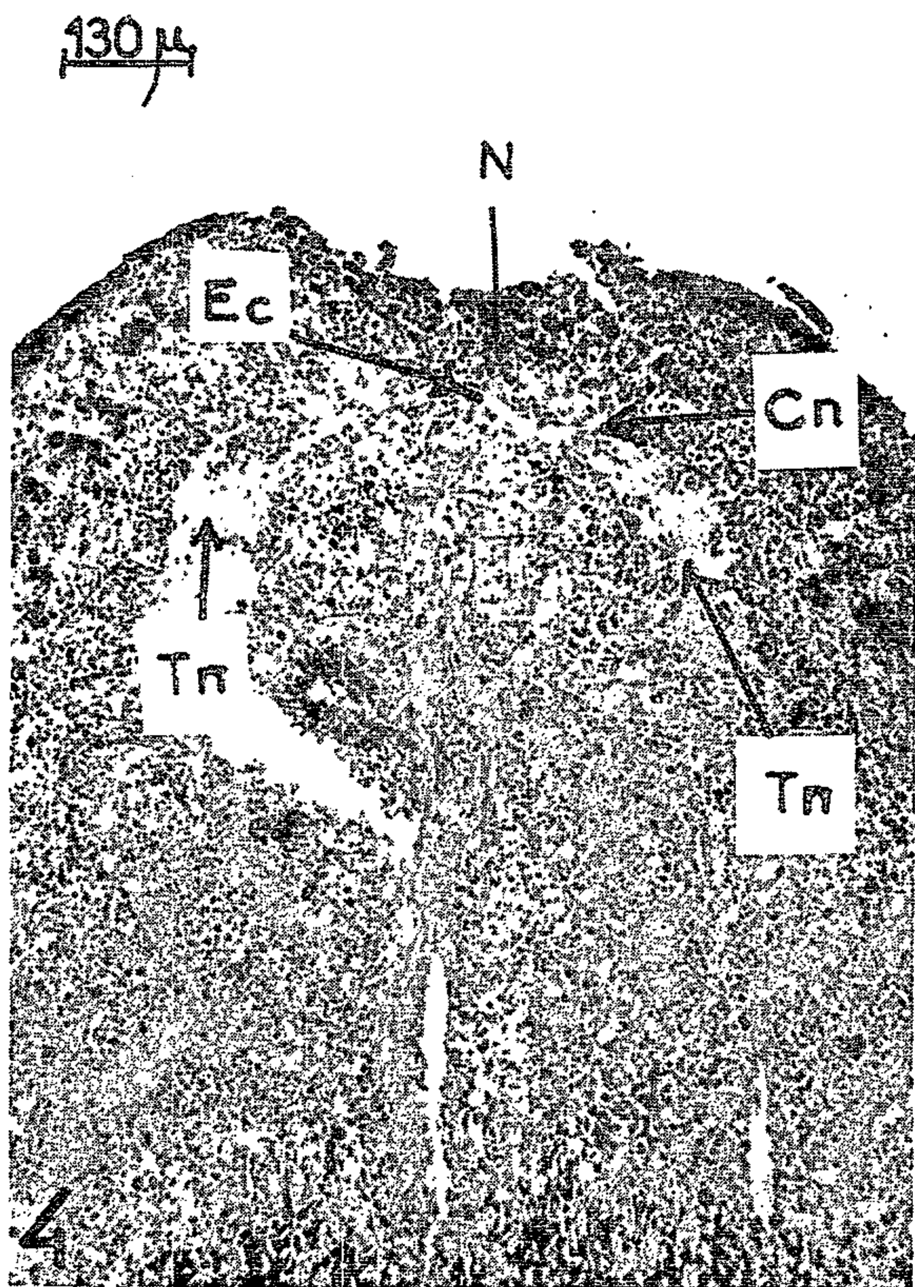
Fig. 5. — Néoblastes picnotiques dans un bourgeon de 8 jours.

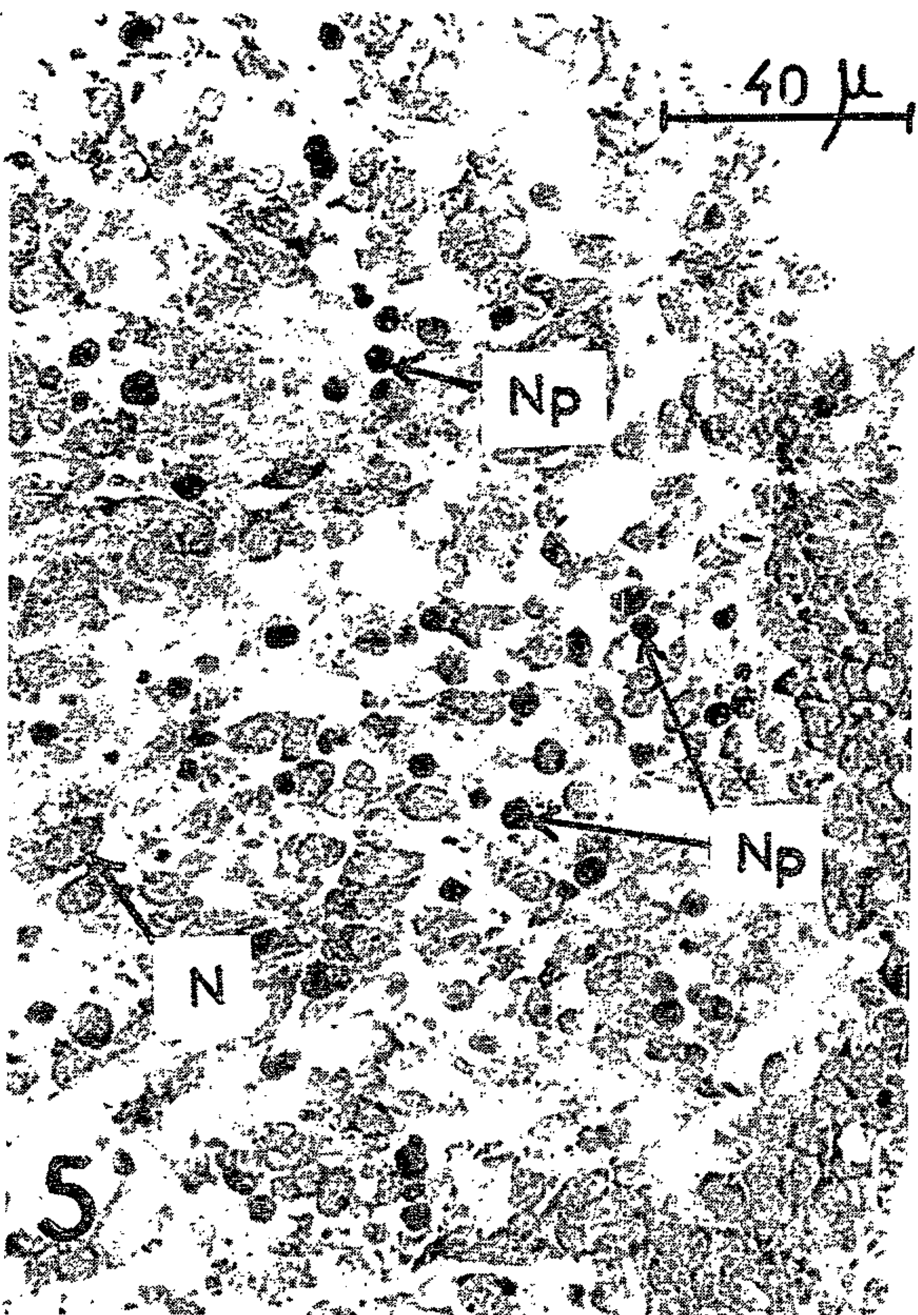
Les figures 2 à 5 sont des photographies de coupes histologiques de *Dugesia gonocephala* en régénération dans le mercaptoéthanol M/1000. Fixation au Carnoy. Coloration au vert de méthyle pyronine (*fig.* 2, 3 et 5) ou au *Mann Dominici* (*fig.* 4).

Cn, cellule nerveuse; Ec, ébauche de cerveau; N, néoblaste au repos; Nd, néoblaste en division; Np, néoblaste picnotique; Tn, tronc nerveux ancien.


40 µ
N
N
N
2

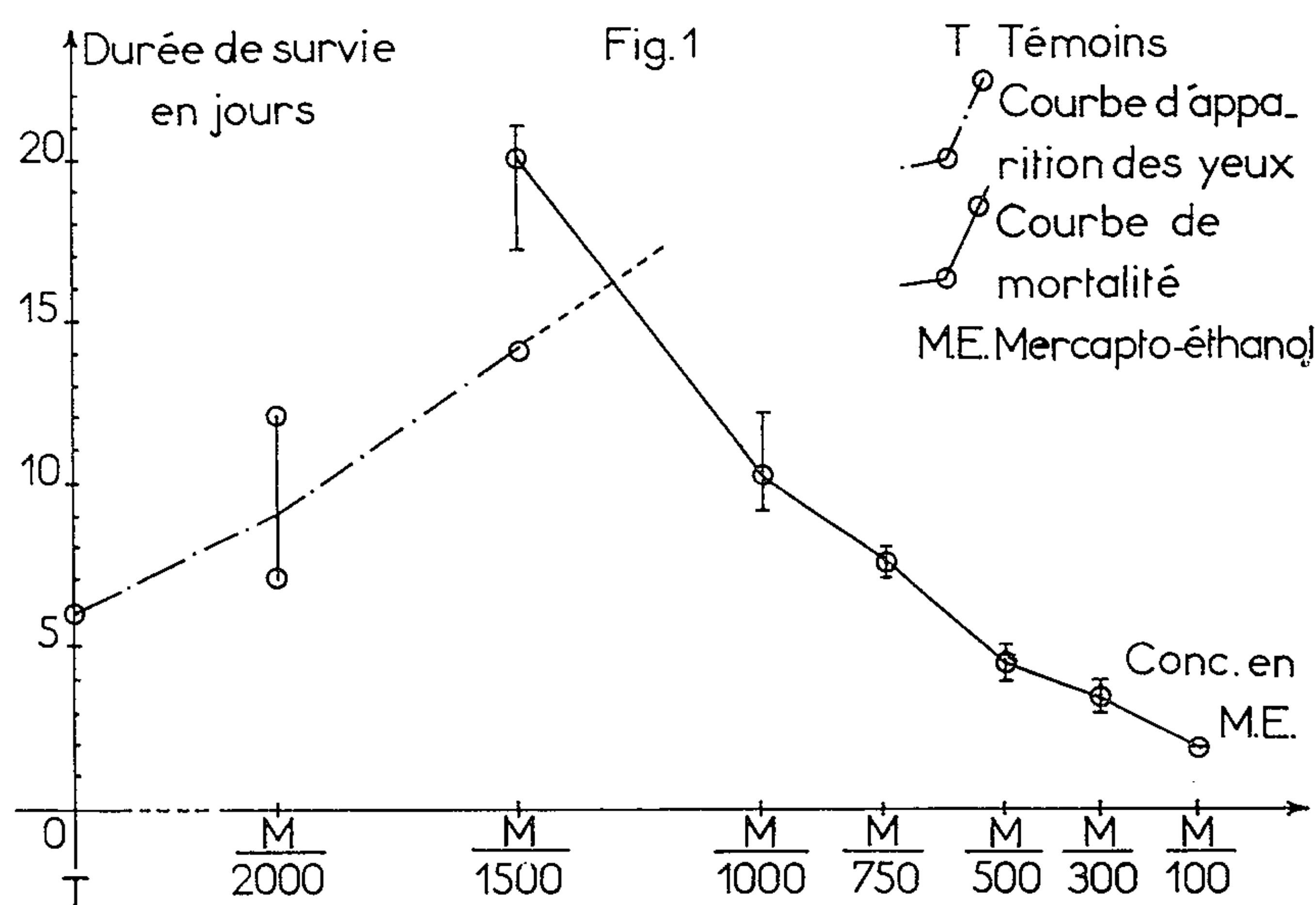

10 µ
N
N
Nd
3


130 µ
N
Ec
Cn
Tn
Tn
4


40 µ
Np
Np
N
5

Chez les animaux placés dans une solution plus concentrée (M/500), la migration des néoblastes se produit encore. Au cours des 48 h qui suivent la section, des amas de néoblastes apparaissent au niveau de la blessure. Mais la toxicité de la solution étant plus grande, la migration ne se poursuit pas au-delà de 48 h (blastème non visible à l'œil nu). Les mitoses sont beaucoup plus rares et disparaissent à partir de 3 jours. La nécrose totale des Planaires survient vers 4 ou 5 jours.

3. *Action du mercaptoéthanol sur la différenciation.* — Si les animaux placés dans une solution de concentration M/1 000 ont un bourgeon comparable, jusqu'à 4 jours, à celui des témoins, il n'en est plus de même



Comportement de *Dugesia gonocephala* en fonction de la concentration en β-mercaptoéthanol.

ensuite. Chez un témoin la différenciation commence et les néoblastes diminuent en nombre dans la région qui régénère [Th. Lender et A. Gabriel ([3])]. Vers 6 jours le cerveau et deux yeux sont apparus. Chez les animaux traités par le mercaptoéthanol, la différenciation est nulle ou très faible. A 6 jours on distingue dans le bourgeon quelques cellules nerveuses, et chez certains individus, une ébauche de cerveau (*fig.* 4) et plus rarement de taches oculaires. La différenciation s'arrête là. Ensuite le nombre de néoblastes diminue très vite au niveau du bourgeon, puis en arrière de la région sectionnée. Les néoblastes prennent un aspect picnotique; cette transformation, décelable histologiquement (*fig.* 5), est suivie de la nécrose totale de la Planaire vers le 10e jour.

Dans une solution de concentration M/2 000 les animaux en régénération forment tous un cerveau et deux yeux avec un retard variant de 1 à 5 jours sur les témoins.

La différenciation est donc bloquée tandis que la phase de migration n'est pas affectée par le mercaptoéthanol en solution M/1 000.

Le rôle du mercaptoéthanol peut être contrôlé en ne le faisant agir que sur l'une de ces deux phases.

Les Planaires décapitées sont élevées 3 à 4 jours dans l'eau, puis dans la solution de mercaptoéthanol M/1 000. La différenciation des tissus dans le blastème ne se fait pas. Mais le mercaptoéthanol est inefficace si on le fait agir après le début de la différenciation.

Si, au contraire, les Planaires décapitées sont élevées dans la solution de mercaptoéthanol pendant les 4 à 7 premiers jours de la régénération, on constate que la différenciation des tissus débute quand les Planaires sont remises dans l'eau. Les yeux apparaissent 1 ou 2 jours plus tard. Les Planaires décapitées, élevées 9 jours dans la solution du mercaptoéthanol M/1 000 se décomposent en quelques jours si on les remet dans l'eau.

On ne sait pas avec certitude [Brachet et coll,. 1963 ([4])] si, au cours de la régénération, le mercaptoéthanol perturbe seulement l'équilibre des groupements —SS— et —SH. En ce qui concerne la régénération des Planaires, la migration et la multiplication des néoblastes se font normalement en présence d'une dose non toxique de mercaptoéthanol. Or, histochimiquement on ne peut pas mettre en évidence une variation des groupements sulfhydriles dans les néoblastes, au cours de la régénération [Th. Lender et A. Gabriel ([5])]. Par contre les mécanismes biochimiques provoquant la différenciation des tissus sont inhibés par le mercaptoéthanol.

Flickinger et Coward, 1962 ([6]) ont montré, d'autre part, que le mercaptoéthanol change la polarité des Planaires. Dans certains cas des yeux se différencient dans la région caudale traitée. Il est donc permis de se demander si cette substance agit directement sur l'équipement enzymatique des cellules ou sur les substances inductrices et inhibitrices qui interviennent au cours de la différenciation des tissus en régénération.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) J. BRACHET, *Growth in Living Systems*, Basic Books, Inc., New York, 1960, p. 241-275.
(2) F. DESCOTILS-HEERNU, J. QUERTIER et J. BRACHET, *Develop. Biol.*, 3, 1961, p. 277-296.
(3) TH. LENDER et A. GABRIEL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2465.
(4) J. BRACHET et coll., *Develop. Biol.*, 6, 1963, p. 113-131.
(5) TH. LENDER et A. GABRIEL, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, 1960, p. 100-110.
(6) R. A. FLICKINGER et S. J. COWARD, *Develop. Biol.*, 5, 1962, p. 179-204.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise*)

BIOPHYSIQUE. — *Formation d'agrégats entre particules d'acide désoxyribonucléique dénaturé par la chaleur; recherches sur les propriétés et la nature de ces agrégats.* Note de M. **Pierre May** [1], présentée par M. Maurice Fontaine.

A l'aide d'une méthode rhéologique originale, nous étudions les conditions de formation d'agrégats entre particules de DNA thermiquement dénaturé et nous discutons les résultats obtenus. En particulier, l'endothermicité de cette formation nous amène à envisager que la structure de ces agrégats comporterait des liaisons hydrophobes.

Nous avons montré [2] qu'un écoulement laminaire modifie la structure d'une solution concentrée, faiblement ionique, de DNA thermiquement dénaturé.

Ce fait a été mis en évidence grâce à des mesures continues de viscosité dans un viscosimètre à cylindre tournant, à vitesse réglable. En premier lieu, l'action d'une vitesse de cisaillement modérée ($\dot{\gamma}_0 = 118\ s^{-1}$) provoque la formation d'agrégats entre particules de polynucléotides, se traduisant par une augmentation progressive de la tension de cisaillement τ_0 de la solution. En second lieu, les agrégats ainsi formés sont rompus, au moins partiellement, si l'on porte dans un deuxième stade, la vitesse de cisaillement à une valeur plus élevée ($\dot{\gamma}_1 = 303\ s^{-1}$).

Nous nous proposons d'étudier ici le premier effet (courbe I de la figure 1), c'est-à-dire la formation d'agrégats par l'action d'une vitesse de cisaillement modérée ($\dot{\gamma}_0 = 118\ s^{-1}$). Nous préciserons notamment l'influence sur ce phénoméne de différents facteurs : force ionique de la solution, concentration en DNA et surtout température du traitement rhéologique. Nous tenterons d'interpréter ces résultats du point de vue de la structure de ces agrégats.

Matériel. — Nous utilisons un acide désoxyribonucléique hautement polymérisé de thymus de veau préparé selon la méthode de Kirby et déprotéinisé par le procédé de Sevag (Choay).

Travail expérimental. — 1° *Expérience de référence.* — Nous préparons une solution de DNA à la concentration de 0,240 g pour 100 ml dans le tampon 15 mM phosphate + 1 mM du sel disodique de l'acide éthylène-diamine tétraacétique (pH 7,2).

Nous dénaturons la solution de DNA en la chauffant à 100° pendant 10 mn, puis nous la refroidissons rapidement sous un courant d'eau froide. Sitôt après, nous versons la solution dans le système de mesure MSA du viscosimètre « Epprecht Rhéomat 15 F 3 ». Nous attendons que la température de la solution s'équilibre rigoureusement avec la température du viscosimètre T = 25,0°C. Nous commençons alors (temps 0) à faire tourner le cylindre mobile à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_0 = 118\ s^{-1}$ et nous suivons

la tension de cisaillement τ_0 en fonction du temps (courbe I de la figure 1). Si nous appelons $(\tau_0)_{\text{initial}}$ la valeur de la tension de cisaillement au temps o, nous représentons selon le cas τ_0 ou $\tau_0 - (\tau_0)_{\text{initial}}$ en fonction du temps t.

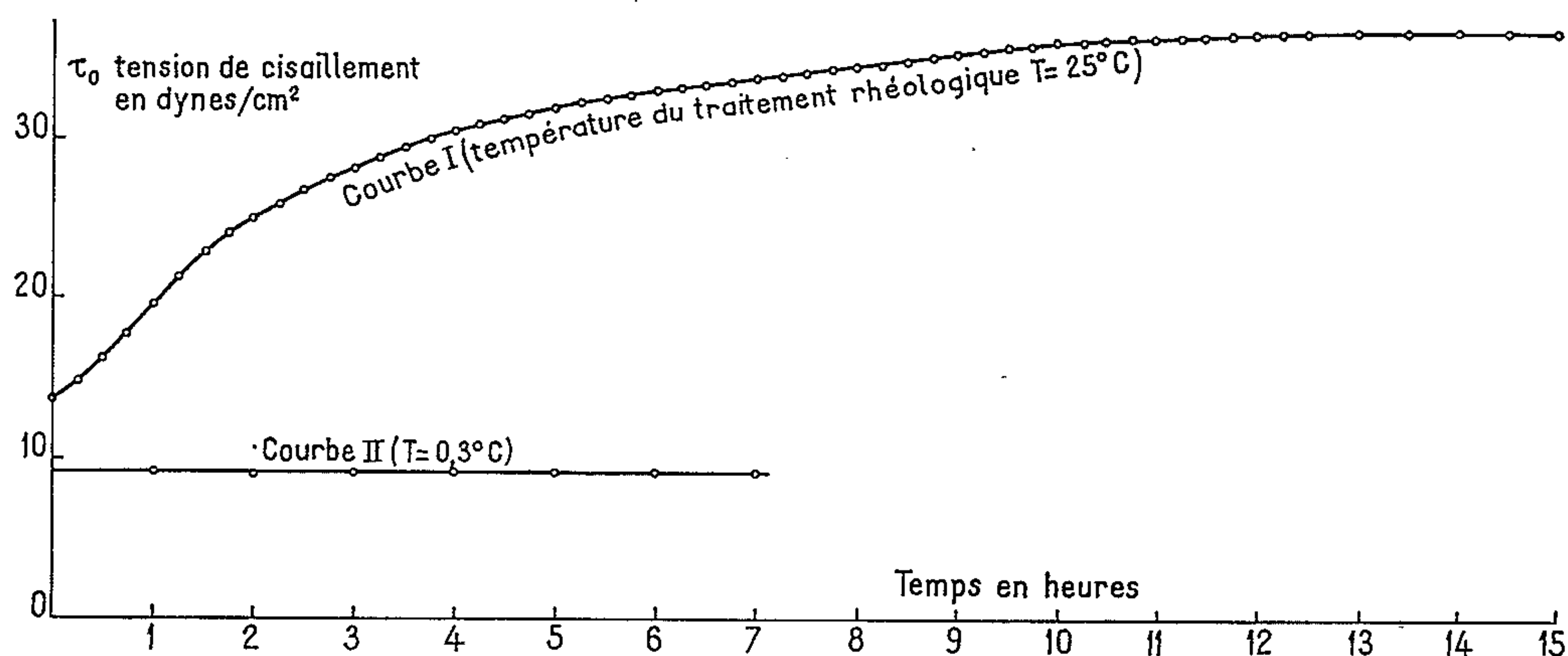


Fig. 1. — Influence de la température du traitement rhéologique sur la formation d'agrégats.

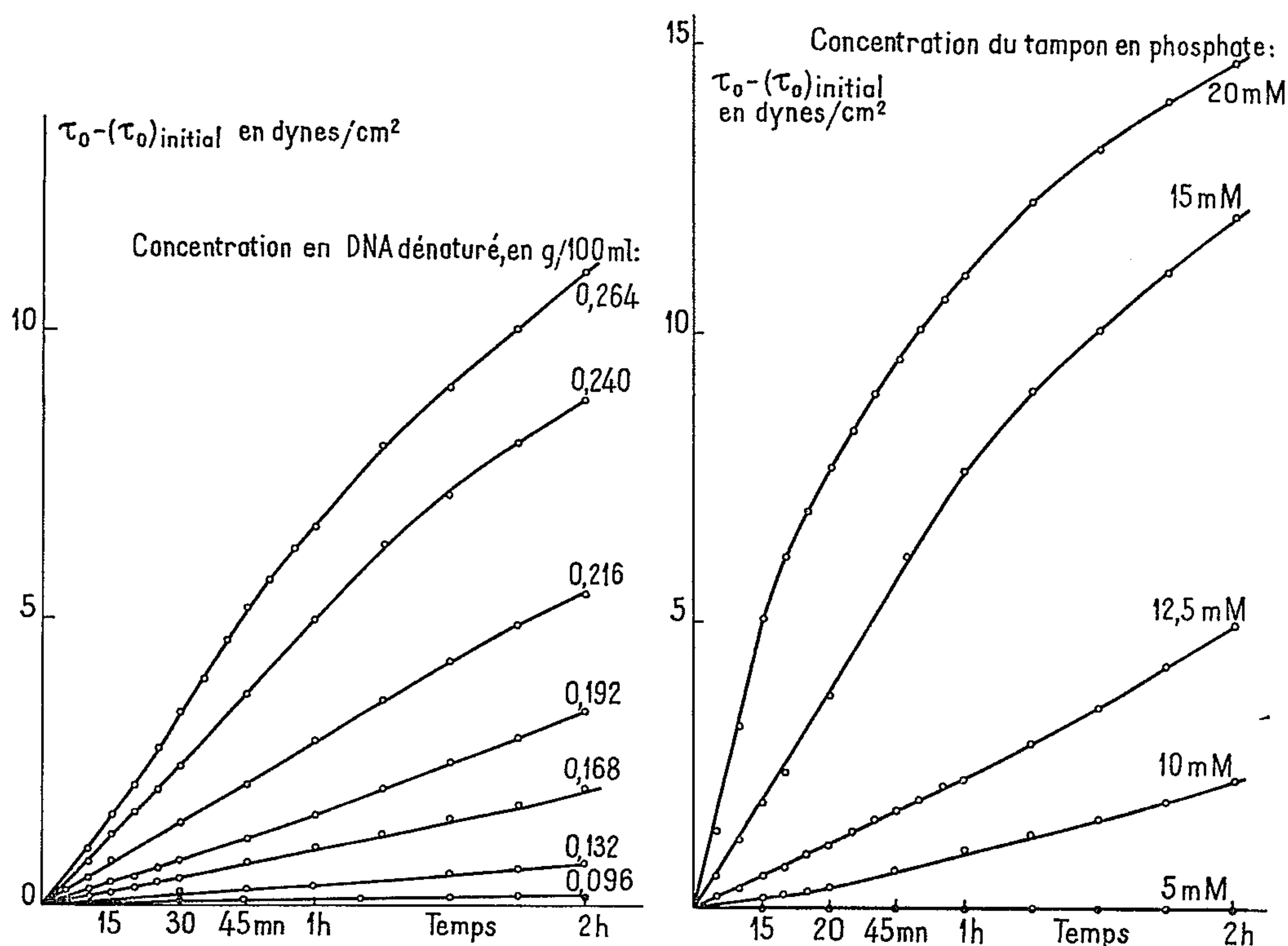


Fig. 2.

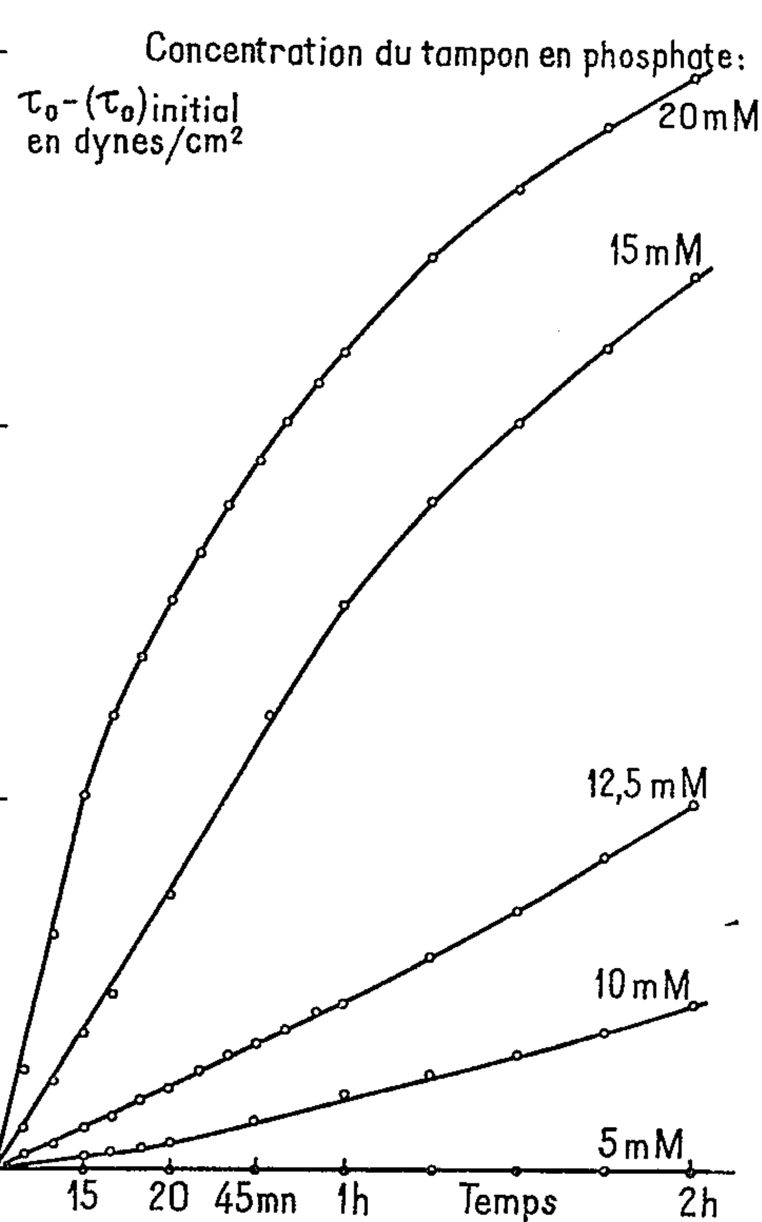


Fig. 3.

Fig. 2. — Influence de la concentration en DNA dénaturé sur la formation d'agrégats.
Fig. 3. — Influence de la force ionique de la solution sur la formation d'agrégats.

2° *Influence de la concentration.* — Nous refaisons sept expériences rigoureusement parallèles à l'expérience de référence, sauf en ce qui concerne la concentration en DNA égale respectivement à 0,096, 0,132, 0,168, 0,192, 0,216, 0,240 et 0,264 g/100 ml.

Par commodité, nous représenterons l'ensemble des sept courbes obtenues en portant $\tau_0 - (\tau_0)_{\text{initial}}$ en fonction du temps t (*fig.* 2).

3° *Influence de la force ionique.* — Nous refaisons cinq expériences rigoureusement parallèles à l'expérience de référence, sauf en ce qui concerne la composition du tampon qui est respectivement :

5	mM phosphate + 1 mM de sel disodique de l'acide éthylène-diamine tétraacétique				pH 7,2
10	»	»	»	»	
12,5	»	»	»	»	
15	»	»	»	»	
20	»	»	»	»	

Ici encore, nous représenterons l'ensemble des cinq courbes obtenues en portant $\tau_0 - (\tau_0)_{\text{initial}}$ en fonction du temps t (*fig.* 3).

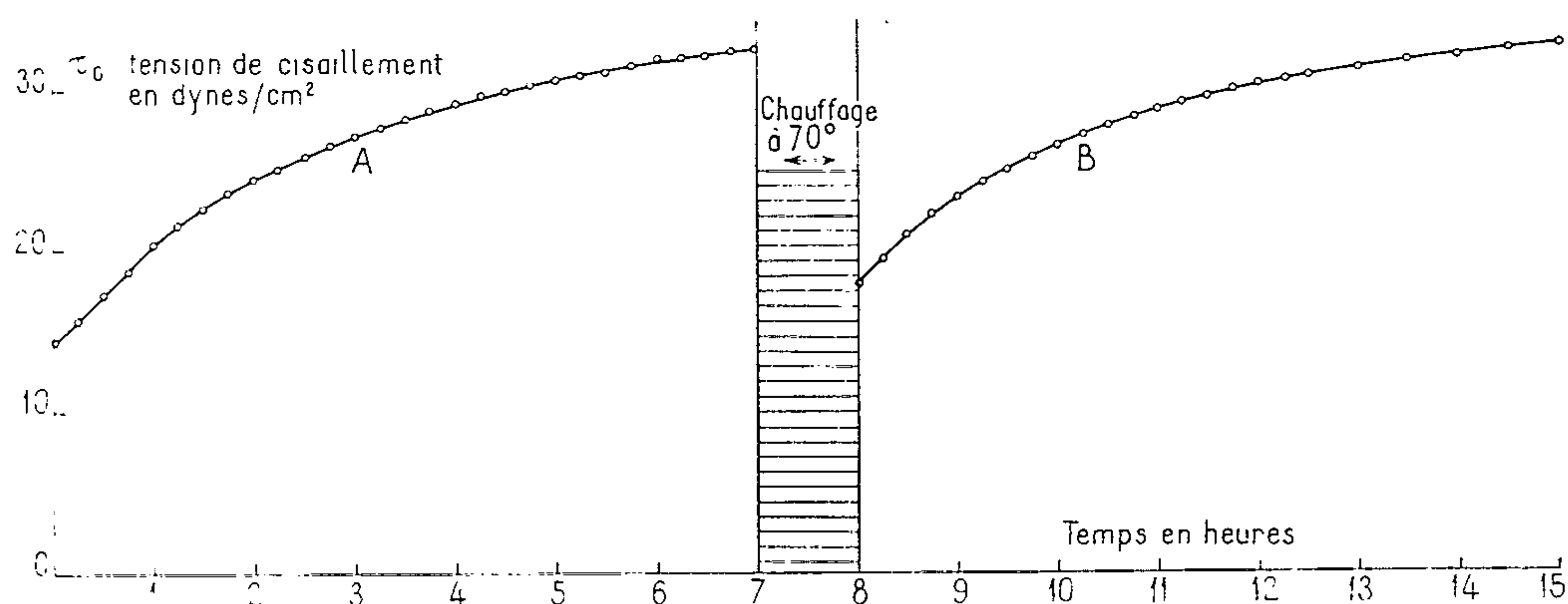


Fig. 4. — Rupture des agrégats par un traitement thermique à 70°C.

4° *Influence de la température du traitement rhéologique.* — Nous recommençons une expérience rigoureusement parallèle à l'expérience de référence, sauf en ce qui concerne la température dans le viscosimètre, que nous prenons égale à 0,3°C. Nous constatons que, dans ces conditions, τ_0 reste parfaitement constant (courbe II de la figure 1); la formation d'agrégats n'a donc pas lieu à la température froide, ce qui nous porte à la concevoir comme une réaction endothermique.

5° *Expérience mettant en évidence la rupture des agrégats par la chaleur.* — Nous recommençons une expérience en tout point parallèle à l'expérience de référence, jusqu'au temps 7 h (branche A du diagramme de la figure 4). A cet instant, nous récupérons la solution dans une fiole que nous portons à 70°C pendant 30 mn. Nous refroidissons ensuite à 25°C, nous versons à nouveau la solution dans le viscosimètre (réglé à 25°C) et nous refaisons tourner le cylindre mobile à la vitesse $\dot{\gamma}_0 = 118\ \text{s}^{-1}$ (à partir du temps 8 h, cf. *fig.* 4).

On constate que le traitement thermique à 70° a ramené τ_0 à une valeur proche de $(\tau_0)_{\text{initial}}$: les agrégats ont été désagrégés. mais cette transformation est réversible puisque l'action ultérieure de la vitesse de cisaillement

provoque à nouveau la formation d'agrégats (branche B du diagramme de la figure 4).

Discussion. — *En premier lieu*, nous retrouvons et nous précisons des faits déjà signalés.

a. En accord avec Eigner ([3]), nous constatons que les agrégats se forment d'autant plus facilement que la concentration en DNA est plus grande et que la force ionique de la solution est plus élevée. Cette dépendance est d'ailleurs très étroite, une faible variation d'un de ces deux facteurs retentit considérablement sur la formation d'agrégats (*fig.* 2 et 3). On sait que l'augmentation de la force ionique favorise l'agrégation en réduisant les répulsions électrostatiques entre les particules de polynucléotides, chargées négativement.

b. D'autre part, le chauffage à 70° des agrégats provoque leur désagrégation. Ce phénomène avait déjà été signalé par Zamenhof et Chargaff ([4]). Selon ces auteurs, il doit être attribué aux vibrations thermiques; celles-ci exerceraient sur les agrégats des tensions suffisantes pour en provoquer la rupture. Nous montrons ici que cette désagrégation « thermotropique » est réversible et qu'elle peut être suivie d'une réagrégation si l'on soumet à nouveau la solution à une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_0 = 118\ s^{-1}$ (*fig.* 4).

En second lieu, nous sommes amené à concevoir la formation d'agrégats comme une réaction endothermique, attribuable à des effets d'entropie. Les mêmes données thermodynamiques (endothermicité, augmentation d'entropie) conditionnent la formation de liaisons hydrophobes ([5]) et l'on est donc tenté d'attribuer la stabilisation des agrégats à des interactions de type hydrophobe.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Me Janine Bordé.

(2) P. May, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4301.
(3) J. Eigner, *Doctoral Thesis*, Harvard University Cambridge Mass., 1960.
(4) S. Zamenhof et E. Chargaff, *J. Biol. Chem.*, 186, 1950, p. 207-219.
(5) W. Kauzmann, *Advances in Protein Chemistry*, 14, 1959, p. 1-63.

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse du C. N. R. S.*, B. P. n° 8, *Villejuif*.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Composition chimique de l'haptoglobine humaine.*
Note (*) de Mme **Lise Cloarec**, MM. **Jean Moretti** et **Max Rafelson**, présentée par M. René Fabre.

Il existe trois phénotypes principaux de l'haptoglobine humaine. Les auteurs donnent la composition de la partie protéique et de la partie glucidique des trois phénotypes de cette glycoprotéine plasmatique. Les différences portent essentiellement sur trois acides aminés.

L'haptoglobine Hp [1] est une glycoprotéine qu'on trouve dans le sérum de la plupart des animaux. L'électrophorèse en gel d'amidon a révélé que, chez l'Homme, elle se présente sous trois phénotypes principaux [2]. Il existe deux gènes hp_1 et hp_2 dont les combinaisons donnent naissance à trois génotypes et, par suite, à trois phénotypes d'haptoglobine, qu'on appelle Hp 1-1, Hp 2-1 et Hp 2-2. L'électrophorèse en gel d'amidon résoud Hp 2-1 et Hp 2-2 en une série de bandes, alors que Hp 1-1 n'en donne qu'une. La raison de ce polymorphisme n'est pas encore établie. Toutes ces protéines ont en commun la propriété de s'unir à l'hémoglobine Hb pour former un complexe équimoléculaire stable Hp-Hb doué de propriétés peroxydasiques. Ce fait est utilisé pour doser l'haptoglobine [[3], [4]] et pour révéler les bandes du complexe séparées par le gel d'amidon, par action sur l'eau oxygénée en présence de benzidine [5].

Nous avons voulu savoir si les trois phénotypes ont la même constitution chimique. A cet effet, nous avons préparé des échantillons d'haptoglobine des trois phénotypes; puis nous avons déterminé leur composition en acides aminés et en glucides.

Préparation de Hp. — L'haptoglobine est préparée à partir de liquides d'ascite ou de sérums d'un génotype déterminé, par la méthode de Smith [6]. Elle consiste en une séparation chromatographique sur colonne de DEAE-cellulose. La pureté des fractions obtenues est déterminée :

a. par électrophorèse en gel d'amidon de Hp et de son complexe Hp-Hb. Si Hp est pure, on ne doit déceler aucune trace de protéine; elle doit s'unir en totalité avec Hb;

b. par accord entre deux déterminations de la teneur en Hp de la solution étudiée, à savoir : par la mesure de sa densité optique à 280 mμ et par détermination de son activité peroxydasique qui est une fonction connue de sa concentration en Hp.

Dosage des acides aminés. — Des poids connus de Hp des trois types Hp 1-1, Hp 2-1 et Hp 2-2 sont hydrolysés en double pendant 24, 48 et 72 h par HCl 6 N à 110°. Les acides aminés sont séparés par la méthode de Spackman [7] à l'aide d'un analyseur Beckman-Spinco. Tous les dosages sont faits en double.

La sérine et la thréonine sont détruits partiellement par l'hydrolyse. Leur valeur est extrapolée au temps zéro de l'hydrolyse. Par contre, pour la plupart des autres acides aminés, le taux croît légèrement avec le temps; leur valeur a donc été extrapolée pour une durée infinie de l'hydrolyse. Le tryptophane est dosé par la méthode de Bencze [8].

Dosage des glucides. — Les hexoses et les hexosamines ont été dosés par la méthode préconisée par Winzler [9]. Nous avons déterminé la teneur en galactose et en mannose par la méthode de Weimer et Moshin [10] à l'orcinol; le galactose a été également dosé par action de la galactose-oxydase isolée par M. E. Rafelson. Pour le fucose, nous avons employé la méthode de Dische [11] au chlorhydrate de cystéine. Pour le dosage de l'acide sialique, nous avons utilisé la méthode de Warren [12] et, pour la glucosamine, celle de Elson et Morgan [13] modifiée par Rimington [14].

TABLEAU I.

Composition des trois phénotypes de l'haptoglobine humaine
(exprimée en grammes pour 100 g de protéine).

	Hp 1-1.	Hp 2-1.	Hp 2-2.
Lysine	8,16	8,10	8,08
Histidine	3,00	3,04	3,06
Arginine	2,26	2,20	2,22
Acide aspartique	9,27	9,33	9,26
Thréonine	4,36	4,35	4,29
Sérine	3,36	3,35	3,32
Acide glutamique	9,90	9,74	9,82
Proline	4,02	4,12	4,06
Glycine	2,65	2,85	2,96
Alanine	3,43	3,50	3,43
Demi-cystine	2,13	2,00	2,07
Valine	6,20	6,10	6,14
Méthionine	1,05	1,06	1,08
Isoleucine	3,32	3,36	3,35
Leucine	6,30	5,93	5,74
Tyrosine	4,95	5,45	5,90
Phénylalanine	2,64	2,33	2,08
Tryptophane	2,96	2,94	2,99
Acide N-acétylneuraminique	5,30	5,28	5,28
Galactose	5,29	5,16	5,22
Mannose	2,50	2,57	2,52
Glucosamine	5,30	5,26	5,19
Fucose	0,20	0,21	0,20
TOTAL	98,55	98,23	98,26

Résultats. — Les résultats sont rassemblés dans le tableau I. Comme on le voit, la constitution en glucides est la même pour les trois phénotypes. De plus, sur les 18 acides aminés dosés, les valeurs de 15 d'entre eux sont

identiques d'un phénotype à l'autre. Seuls les trois derniers : leucine, tyrosine et phénylalanine, présentent des différences significatives.

Ce résultat permet de supposer que les différentes protéines constitutives des Hp 2-1 et Hp 2-2 n'ont pas la même composition en acides aminés. Pour expliquer le polymorphisme des Hp, c'est-à-dire l'existence de nombreuses bandes séparées par l'électrophorèse en gel d'amidon, on peut donc faire appel non seulement à une différence de poids moléculaire, mais aussi à une différence de charge électrique. La détermination du poids moléculaire des principales bandes, que nous avons entreprise, contribuera sous peu à la résolution de ce problème (15).

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) M. POLONOVSKI et M. F. JAYLE, *C. R. Soc. Biol.*, 129, 1938, p. 457.
(2) O. SMITHIES, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 694.
(3) G. E. CONNEL et O. SMITHIES, *Biochem. J.*, 72, 1959, p. 115.
(4) M. F. JAYLE, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 33, 1951, p. 876.
(5) J. MORETTI, G. BOUSSIER et M. F. JAYLE, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 39, 1957, p. 598.
(6) H. SMITH, P. EDMAN et J. A. OWEN, *Nature*, 193, 1962, p. 286.
(7) D. H. SPACKMAN, W. H. STEIN et S. MOORE, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1185.
(8) W. L. BENCZE et K. SCHMID, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 1193.
(9) R. J. WINZLER, *Methods of Biochem. Anal.*, 2, 1955, p. 279.
(10) H. E. WEIMER et J. R. MOSHIN, *Amer. Rev. Tuberc.*, 68, 1952, p. 594.
(11) Z. DISCHE et L. B. SHETTLES, *J. Biol. Chem.*, 175, 1948, p. 595.
(12) L. WARREN, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1971.
(13) L. A. ELSON et W. T. J. MORGAN, *Biochem. J.*, 27, 1953, p. 1824.
(14) C. RIMINGTON, *Biochem. J.*, 34, 1940, p. 931.

(15) Travail effectué avec l'aide du C. N. R. S. et du National Institute of Health, U. S. Public Health Service (R. G. 9422).

(Laboratoire de Biochimie, Faculté de Médecine,
45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e
et Presbyterian St. Luke's Hospital, 1753 West Congress Parkway,
Chigaco 12, Illinois, U. S. A.)

MICROBIOLOGIE. — *Preuve génétique d'une relation entre la production d'un antibiotique par* Bacillus subtilis *et sa sporulation.* Note (*) de M. **Georges Balassa**, Mlle **Hélène Ionesco** et M. **Pierre Schaeffer**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La souche Marburg de *B. subtilis* produit un antibiotique, mis en évidence sur staphylocoque. Certains de ses mutants asporogènes ne le produisent pas. En réintroduisant dans ces souches, au moyen d'un DNA transformant, la faculté de sporuler, on réintroduit toujours en même temps celle de produire l'antibiotique. Celui-ci est donc un produit spécifique de la sporulation du bacille.

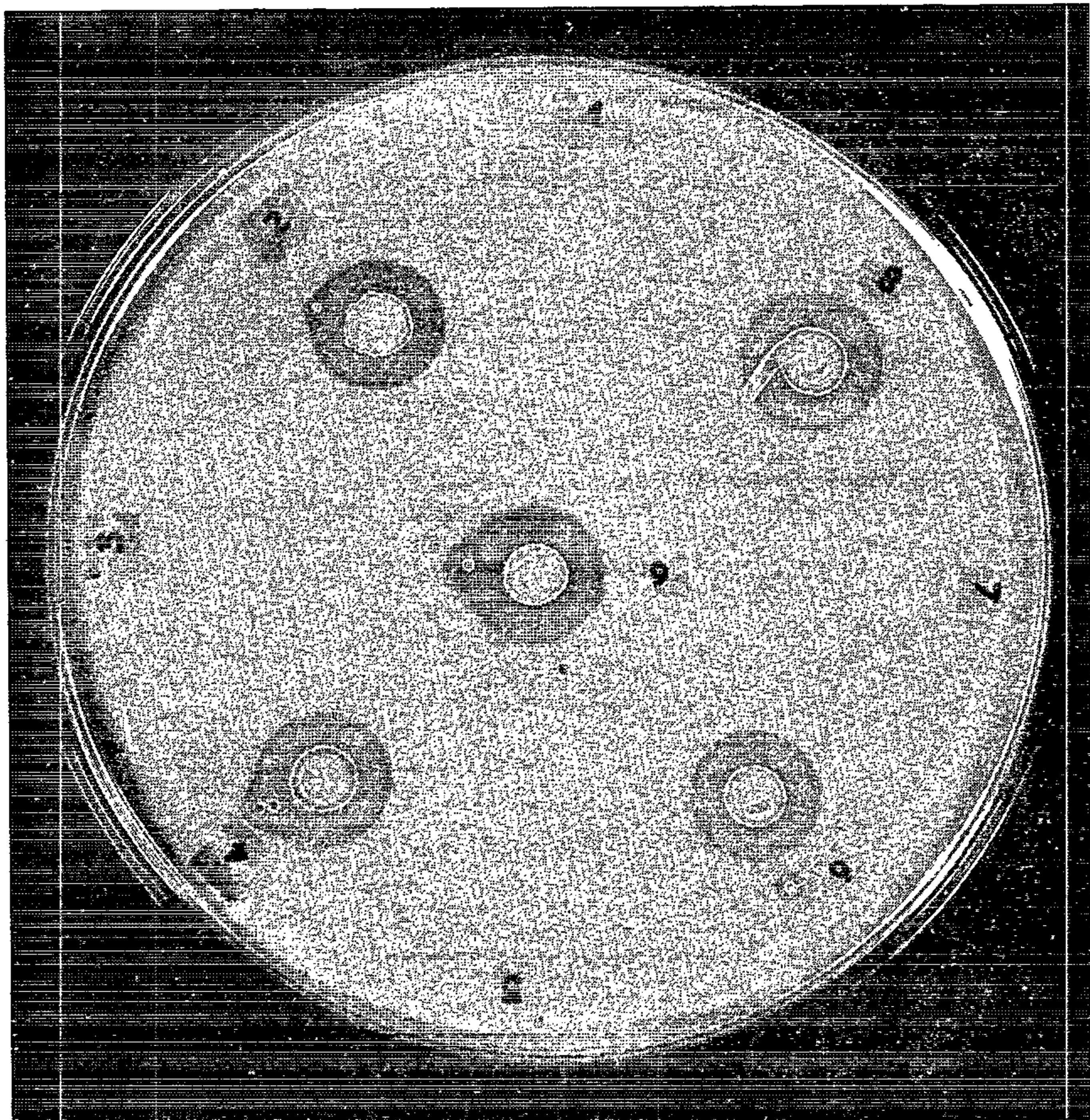
On sait, que chez la souche Marburg de *B. subtilis*, presque toutes les bactéries d'une culture peuvent, dans certaines conditions physiologiques, être induites à former des spores thermorésistantes. Chez certaines souches mutantes, dites oligosporogènes (Osp), la sporulation ne se déroule jusqu'à son terme, selon une cinétique d'ailleurs normale, que dans une fraction de la population; cette fraction sporulante est nulle, sauf mutation réverse, chez les mutants asporogènes vrais (Sp^-; 1). Chez ces derniers, dont il sera exclusivement question dans cette Note, le processus de sporulation peut être bloqué à l'un quelconque de ses stades successifs, comme le montrent les études au microscope électronique ([2]). Les mutants Sp^-, d'autre part, sont généralement transformables au même titre que la souche Sp^+ dont ils dérivent ([3]) et peuvent retrouver une sporogénèse normale par transformation ([1]). Cette restauration, par recombinaison, de l'état Sp^+ s'obtient en général avec la même fréquence, que le DNA transformant provienne de la souche Sp^+ ou d'une autre mutant Sp^- ([1]). Les études morphologiques et génétiques combinées conduisent donc à se représenter le processus de sporulation comme une suite linéaire d'événements biochimiques, pour la plupart non identifiés. On semblait donc en droit d'espérer pouvoir identifier certains métabolites intermédiaires de la sporulation en recourant aux classiques expériences de syntrophie. Cependant, toutes les expériences de ce type que nous avons effectuées sont jusqu'à présent restées négatives.

Nous avons alors recherché si la souche Marburg était productrice d'antibiotiques : on pouvait s'attendre, en effet, à ce que certaines souches

EXPLICATION DE LA FIGURE.

Sur une boîte de gélose nutritive, uniformément ensemencée en surface avec du staphylocoque, des gouttes de culture de différentes souches de *subtilis* sont déposées. L'aspect représenté s'observait après 48 h d'incubation. Les nos 1, 3, 5 et 7 correspondent aux souches Sp^-_1, Sp^-_3, Sp^-_{16} et Sp^-_{22}, respectivement; les nos 2, 4, 6 et 8, aux souches transformées Sp^+ correspondantes; le no 9, à la souche sauvage. Les zones de croissance des souches Sp^+ sont brunes, opaques et entourées d'un halo d'antibiose; celles des souches Sp^- sont blanches, translucides et dépourvues de halo.

M. Georges Balassa, Mlle Hélène Ionesco
et M. Pierre Schaeffer.



Sp^- puissent différer de la souche Sp^+ par la production de telles substances, connues pour n'être souvent produites qu'*après* la croissance. Cette recherche fut faite en déposant, sur une boîte de gélose nutritive uniformément ensemencée avec du staphylocoque ([4]), une goutte d'une culture de *subtilis* sauvage; après une nuit d'incubation, un halo d'antibiose entoure effectivement la zone de croissance du *subtilis* (n° 9).

Répété avec 14 mutants Sp^- indépendants, ce test a montré que 8 d'entre eux ont totalement perdu la faculté de produire l'antibiotique (souches Sp^-Ab^-), les six autres (Sp^-Ab^+) l'ayant conservée intacte. Cette observation appelle deux remarques : 1° l'incidence des souches Ab^- parmi les mutants Sp^- (voisine de 50 %, d'après ces chiffres) est extrêmement élevée; la chose est d'autant plus significative que, parmi des centaines de clones Sp^+ isolés de la souche sauvage, aucun clone Ab^- n'a pu être trouvé; 2° le fait que la production d'antibiotique soit, chez les mutants Sp^-, une question de tout ou rien suggère fortement qu'une substance unique est responsable de l'antibiose observée sur staphylocoque.

Une corrélation semblant donc exister entre la production de l'antibiotique et la sporulation, de nombreux clones Sp^+, dérivés des souches Sp^- Ab^- par transformation ou par réversion spontanée, ont été sélectionnés grâce à la résistance des spores qu'ils forment, et étudiés quant à leur capacité de produire l'antibiotique. Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus avec la souche mutante Sp^-_3.

DNA.	Transformants sélectionnés étudiés.	Phénotypes de ces transformants.
$Sp^-Ab^-Ind^-$	161 Sp^+	Tous Ab^-Ind^-
	56 Ind^-	Tous Sp^-Ab^-
$Sp^-_3Ab^-Ind^-$	141 Sp^+	Tous Ab^- (2 Ind^- parmi eux)
	41 Ind^-	Tous Sp^-Ab^-
$Sp^-Ab^+Ind^-Sm^r$	205 Sp^+	Tous Ab^+ (5 Ind^- et 1 Sm^r parmi eux)
	550 Ind^+	545 Sp^-Ab^- (6 Sm^r parmi eux) et 5 Sp^+Ab^+
	177 Sm^r	176 Sp^-Ab^- (3 Ind^- parmi eux) et 1 Sp^+Ab^+

La souche réceptrice est la souche $Sp^-_3Ab^-$ $Ind^-_{168}Sm^s$ ([5]), qui ne réverse pas spontanément vers la forme Sp^+. La méthode suivie est celle d'Anagnostopoulos et Spizizen ([6]); le DNA est utilisé à 1 μg/ml. La fréquence de transformation pour un caractère est de l'ordre de 10^{-4}. Les transformants Ind^- sont obtenus par étalement sur le milieu synthétique d'Ivanovics ([7]); les transformants Sm^r, par dilution de 10 fois en bouillon nutritif, incubation de 3 h à 37° et étalement sur gélose nutritive à la streptomycine (1000 μg/ml). Pour obtenir les transformants Sp^+, 10^6 germes sont étalés sur une boîte de gélose nutritive, qui est mise à 37° pendant 48 h. La nappe bactérienne confluente est alors exposée, pendant 45 mn à la température du laboratoire, aux vapeurs de chloroforme, qui tuent les seuls germes non sporulés. Une empreinte, prise au moyen d'un velours, de la boîte ainsi traitée est transportée sur une boîte de gélose nutritive stérile, qui est mise 48 h à 37°. Toutes les colonies formées sont brunes et ne peuvent donc provenir de bactéries Sp^- qui auraient échappé aux vapeurs toxiques (1; cette méthode de sélection des transformants Sp^+ ne doit être appliquée qu'aux souches qui, comme Sp^-_3, ne réversent pas spontanément).

Des résultats semblables ont été obtenus avec les souches Sp^-_1, Sp^-_5, Sp^-_{22} et Sp^-_{y3}, qui toutes sont Ab^-. Au total, et *sans qu'une seule exception ait été notée*, plus de 1 500 clones transformés Sp^+ étaient Ab^-, alors que plus de 2 000 clones, transformés pour des caractères autres que Sp^+, étaient Ab^-. D'autre part, 11 mutants réverses Sp^+ spontanés, obtenus à partir des souches Sp^-_{16}, Sp^-_{22} et Sp^-_{y3}, étaient tous Ab^+.

Dans nos expériences donc, 100 % des bactéries transformées Sp^+ sont du même coup devenues Ab^+, alors que 1 % d'entre elles seulement ont acquis le caractère Sm^r ou Ind^+; le phénotype Sp^+Ab^- n'a jamais été rencontré. Malgré la faible fréquence de transformation, dans ces expériences, on ne peut tenter d'expliquer les résultats en supposant la présence, dans la population réceptrice, de rares bactéries Sp^-Ab^+, qui seules deviendraient compétentes, car les transformants Ind^+ et les transformants Sm^r sont Ab^-. On ne peut davantage faire l'hypothèse d'une très étroite liaison génétique existant entre le locus Ab et un locus Sp, car les échanges génétiques décrits ont intéressé non pas *un* locus Sp, mais *plusieurs*, dont nous savons qu'ils ne sont pas liés entre eux ([1]). La conclusion semble donc s'imposer, que *la liaison observée entre les états* Sp^+ *et* Ab^+ *est de nature physiologique*, l'antibiotique décelé sur staphylocoque étant un produit spécifique de la sporulation du bacille. Le rôle exact de l'antibiotique dans la sporulation reste à élucider, de même que sa nature chimique; peut-être la connaissance de cette dernière permettra-t-elle d'expliquer l'étonnante absence de syntrophie entre les souches Ab^+ et Sp^-Ab^-.

Il importe enfin de rappeler, qu'ayant étudié la production de bacitracine par une souche sauvage de *B. licheniformis*, Bernlohr et Novelli ont été amenés à penser, que cet antibiotique devait être un constituant des parois sporales ([8]). Rien, semble-t-il, ne s'oppose à ce que l'antibiotique de *subtilis* ici décrit ait un rôle analogue; peut-être même cette situation est-elle commune à tous les *Bacillus* producteurs d'antibiotiques. S'il en est ainsi on peut dire, que le présent travail apporte la preuve génétique du bien-fondé de l'hypothèse biochimique proposée par Bernlohr et Novelli.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) P. Schaeffer et H. Ionesco, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3125.

(2) A. Ryter, H. Ionesco et P. Schaeffer, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3675.

(3) P. Schaeffer et H. Ionesco, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 481.

(4) *S. albus* et *S. aureus* (ATCC 10537) ont été employés indifféremment. A en juger par le test simple décrit, la souche Marburg produit un antibiotique actif sur de nombreuses bactéries Gram-positives, mais ses mutants Sp^-, inactifs sur staphylocoque, ne le sont pas toujours sur les autres espèces. Nous soulignons donc que l'antibiotique lié à la sporulation est celui qu'on met en évidence sur staphylocoque.

(5) Ind^+, Ind^-, capable ou incapable de synthétiser l'indole; Sm^s, Sm^r, sensible ou résistant à la streptomycine.

(6) C. Anagnostopoulos et J. Spizizen, *J. Bact.*, 81, 1961, p. 741.

(7) G. Ivanovics et K. Csiszar, *Acta Microbiologica*, 9, 1962, p. 209.

(8) R. W. Bernlohr et G. D. Novelli, *Arch. Biochem. Biophys.*, 87, 1960, p. 232.

(*Laboratoire de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 JUILLET 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **ROGER HEIM** dépose sur le Bureau de l'Académie la plaquette publiée conjointement par l'Académie des Sciences, le Muséum National d'Histoire naturelle, le Muséum d'Histoire naturelle d'Aix-en-Provence, le Ministère des Affaires culturelles, et la « Rachel Mc Masters Miller Hunt Botanical Library, Carnegie Institute of Technology », Pittsburgh (U. S. A.) à l'occasion du Symposium International qui se tiendra les 13 et 19 août prochains en cette ville pour la célébration du Bicentenaire de la publication des *Familles des Plantes* de **MICHEL ADANSON**.

Il dépose également en cette circonstance, pour les Archives de l'Académie, l'un des 33 exemplaires tirés sur papier ancien, par le Muséum National d'Histoire naturelle, sur cuivre original de Fessard que Michel Adanson avait fait graver comme spécimen d'illustration de sa *méthode Naturelle*. Ce cuivre, le seul qui ait été exécuté, reproduit l'un des dessins inédits de Desmoulins destinés à l'illustration du *Voyage au Sénégal*.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° Faculté des Sciences de Paris : *Séminaire d'Analyse dirigé par Pierre Lelong*; 5e année : 1962-1963.

2° Id. *Séminaire Delange-Pisot*; 3e année : 1961-1962. *Théorie des nombres.*

3° Id *Séminaire de Mécanique analytique et de mécanique céleste dirigé par Maurice Janet*; 5e année : 1961-1962.

4° Annales des Épiphyties : *Étude écologique du développement nymphal de deux diptères muscides phytophages :* Pegomyia betæ Curtis et Chortophila brassicæ Bouché, par J. MISSONNIER.

5° *Groupes sanguins et immunisation groupale au Congo*, par Jos. J. C. RESSELER. Préface de P. MOUREAU.

DÉLÉGATIONS.

M. **Henri Moureu** est désigné pour représenter l'Académie au XIVe Congrès organisé par la **Fédération internationale d'Astronautique** qui se tiendra à Paris du 26 septembre au 2 octobre 1963.

A 15 h 25 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité Français de Physique sont désignés pour faire partie de la délégation française à l'Assemblée Générale de l'**Union internationale de Physique** qui doit se tenir à Varsovie au mois de septembre 1963 :

MM. **Louis Néel**, Membre de l'Académie, **Pierre Fleury**, **Alfred Kastler**, **Robert Lennuier**, **Daniel Curie**, **Serge Nikitine**, **Pierre Rouard**, **Jean Teillac**, **Jacques Yvon**.

M. **Henri Schoeller** est adjoint à la délégation précédemment formée pour représenter la France à l'Assemblée générale de l'**Union géodésique et géophysique internationale** qui se tiendra à Berkeley, États-Unis, du 19 au 31 août 1963, en remplacement de M. **Auguste Vibert** empêché de s'y rendre.

La séance est levée à 15 h 40 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ENDOCRINOLOGIE. — *Purification de la gonadotropine urinaire humaine de ménopause (HMG) par chromatographie sur amberlite* IRC-50 *et diéthylaminoéthyl-cellulose.* Note (*) de M. **Marian Jutisz**, Mlle **Madeleine Théoleyre**, Mme **Andrée Colonge** et M. **Robert Courrier**.

La chromatographie d'un extrait brut [précipité alcoolique ([1])] de la gonadotropine urinaire humaine de ménopause (HMG), sur amberlite IRC-50, suivie d'une chromatographie sur diéthylaminoéthyl-cellulose, a permis une purification partielle de cette hormone. Le produit final obtenu, dosé sur l'utérus de la souris impubère, présente une activité biologique environ 17 fois supérieure à celle du standard HMG-24.

Dans une publication antérieure ([1]), nous avons rapporté une nouvelle méthode d'extraction de la *gonadotropine urinaire humaine de ménopause* (HMG), permettant d'obtenir une préparation présentant, dans le test sur l'utérus de Souris, approximativement la même activité biologique que le standard HMG-24 ([2]). Plusieurs méthodes de purification de HMG ont été proposées; nous ne citons ici que les plus récentes de celles-ci [([3]) à ([6])] [*voir* pour la bibliographie plus ancienne ([7])].

Dans la présente Note, nous rapportons une purification partielle de HMG par une chromatographie sur amberlite IRC-50 suivie d'une chromatographie sur diéthylaminoéthyl-cellulose (DEAE-cellulose).

Dosage biologique. — L'activité gonadotrope de l'HMG a été dosée sur les souris impubères suivant la technique indiquée précédemment ([1]). L'activité des produits obtenus a été comparée à celle d'un standard HMG-24 ([2]). Pour des dosages courants, nous nous sommes servis d'un standard interne au laboratoire étalonné contre HMG-24. La comparaison des activités a été faite par la méthode en quatre points ([8]) et les résultats ont été étudiés par une analyse de variance et une analyse factorielle des effets des doses. Les unités HMG-24 ont été définies par rapport au standard : une unité correspond à l'activité d'un mg de HMG-24.

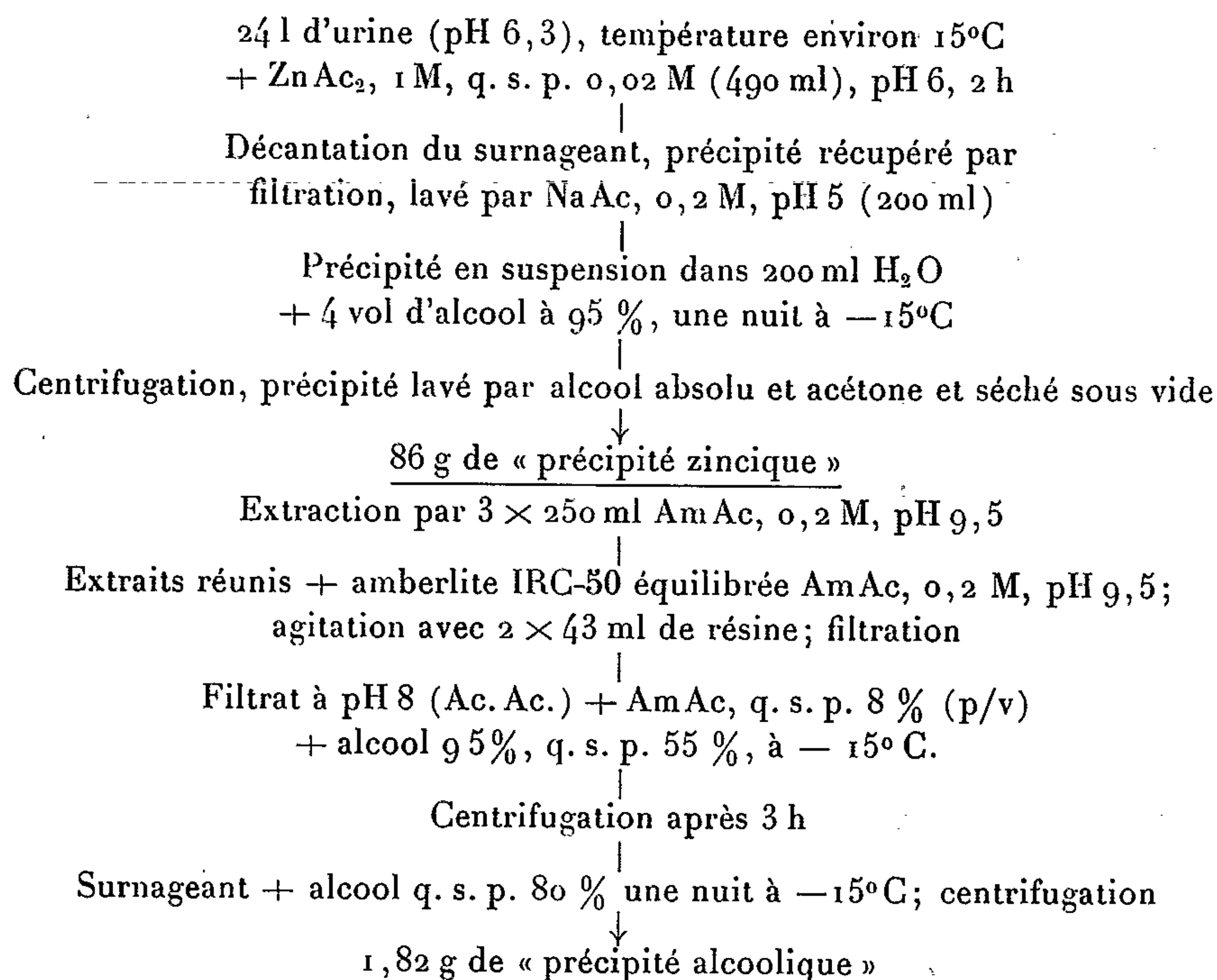
Procédé de purification. — Les extraits bruts de HMG ont été préparés suivant la technique publiée ([1]), résumée dans le tableau I. Toutes les opérations sont faites à une température voisine de 4°C.

Chromatographie sur amberlite IRC-50 : Une colonne (1,2 × 22 cm) contenant environ 25 ml d'amberlite IRC-50 (XE-97) est équilibrée avec le tampon acétate d'ammonium 0,2 M, pH 5. On verse sur cette colonne, installée sur un collecteur de fractions, une solution de 500 mg d'un « précipité alcoolique » (*voir* tableau I) dans 40 ml de tampon. Cette solu-

tion est obtenue en épuisant le précipité en question par 3 × 10 ml de tampon. On recueille des fractions de 10 ml (débit : 20 ml/h). Après avoir lavé la colonne avec le tampon à pH 5, on procède à l'élution graduelle par une solution d'Acétate d'ammonium 0,4 M, pH 8,0, à partir du tube 15, puis par une solution d'acétate d'ammonium 1,0 M, pH 8,0, à partir du tube 43.

TABLEAU I.

Extraction de la gonadotropine urinaire humaine de ménopause.



Le fractionnement obtenu au cours d'une chromatographie sur amberlite est schématisé dans la figure 1. La mesure de la densité optique à 280 mμ montre l'existence dans ce « précipité alcoolique » de plusieurs constituants. L'activité HMG est comprise dans le deuxième pic (tubes 19 à 34). Les tubes correspondant au pic actif ont été réunis, concentrés sous vide, dialysés et lyophilisés. On obtient ainsi 88 mg d'un produit appelé fraction « XE » (17,6 % du produit de départ).

Chromatographie sur DEAE-cellulose. — La DEAE-cellulose (⁹) est lavée par la soude 0,2 N, par l'eau, puis elle est équilibrée avec le tampon tris-HCl 0,008 N, pH 7,30. On verse sur une colonne de 1,6 × 16,5 cm de cet adsorbant une solution de 134 mg d'une fraction « XE », résultant de la chromatographie sur amberlite, dans 25 ml de tampon tris initial.

La colonne est tout d'abord lavée par le tampon tris, puis on procède à l'élution graduelle par des solutions de concentration croissante en NaCl

dans ce tampon, suivant les indications de la légende de la figure 2. La figure 2 représente un diagramme de chromatographie d'une fraction « XE » sur DEAE-cellulose dans les conditions décrites.

En mesurant la densité optique des fractions à 280 mμ on voit plusieurs constituants. L'activité HMG apparaît dans les tubes 60 à 67 (*voir* la

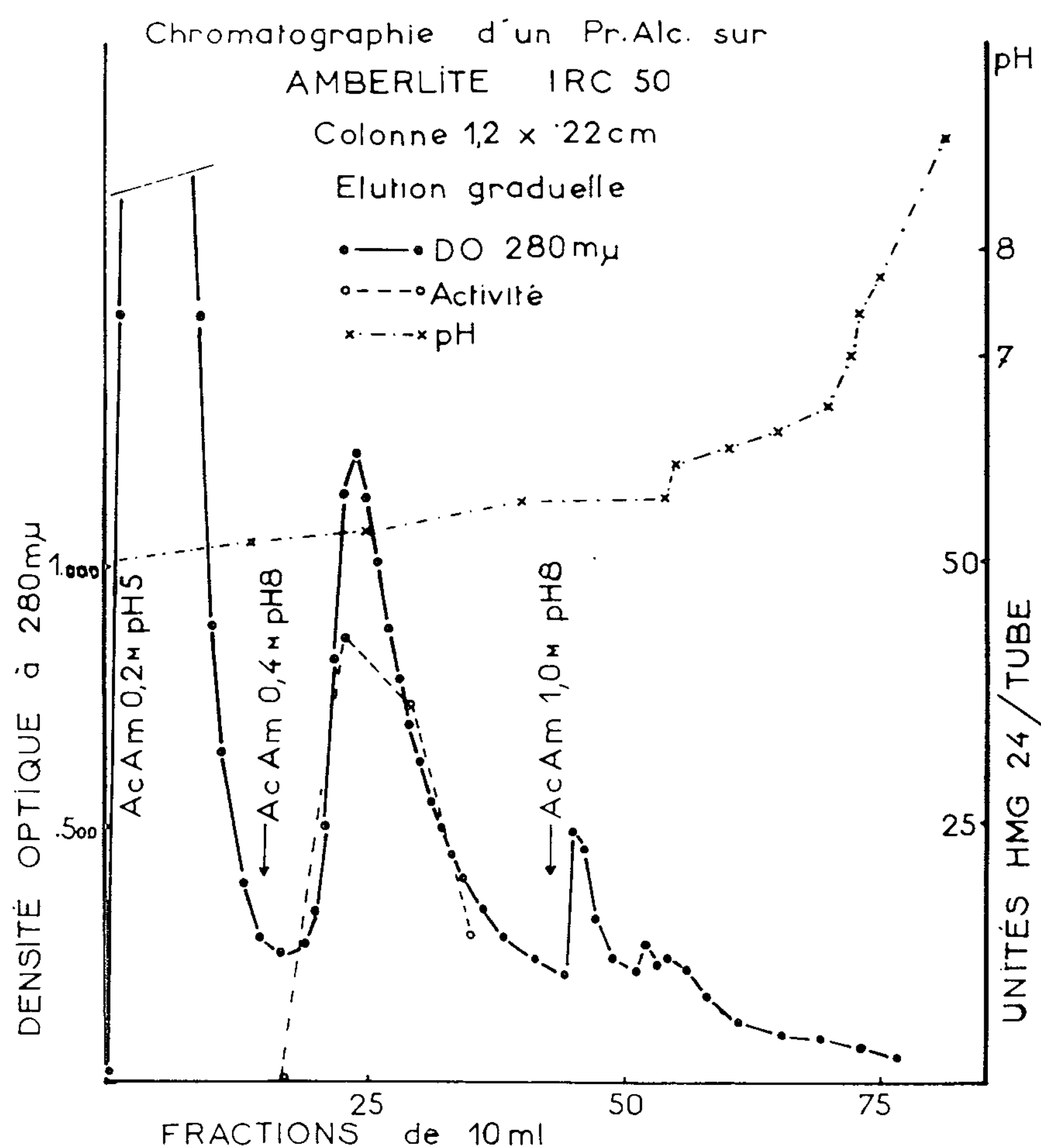


Fig. 1. — Chromatographie d'un « précipité alcoolique » (500 mg) sur une colonne d'amberlite IRC-50 (XE-97) (1,2 × 22 cm) équilibrée avec le tampon acétate d'ammonium 0,2 M, pH 5. Élution graduelle : acétate d'ammonium 0,4 M, pH 8, au tube 15; acétate d'ammonium 1,0 M, pH 8, au tube 43.

courbe d'activité HMG sur la figure 2). Les tubes correspondant au pic actif ont été réunis, dialysés et lyophilisés. On obtient 14,3 mg d'un produit appelé fraction « DE » (10,7 % du produit mis sur la colonne).

Activité biologique. — Le tableau II donne l'activité biologique du produit initial (précipité alcoolique) et des deux fractions « XE » et « DE » obtenues par chromatographies successives de ce produit sur des colonnes d'amberlite IRC-50 (XE-97) tout d'abord et de DEAE-cellulose ensuite. On voit que, dans la chromatographie sur amberlite, la purification est de

l'ordre de cinq fois avec un rendement en activité de 85 % environ. La chromatographie sur DEAE-cellulose donne une purification un peu supérieure à trois fois par rapport à la fraction « XE », mais le rendement en activité n'est que de 37 % environ.

L'activité du produit final (fraction « DE »), dosée sur l'utérus de la souris impubère, est environ 17 fois supérieure à celle du standard HMG-24.

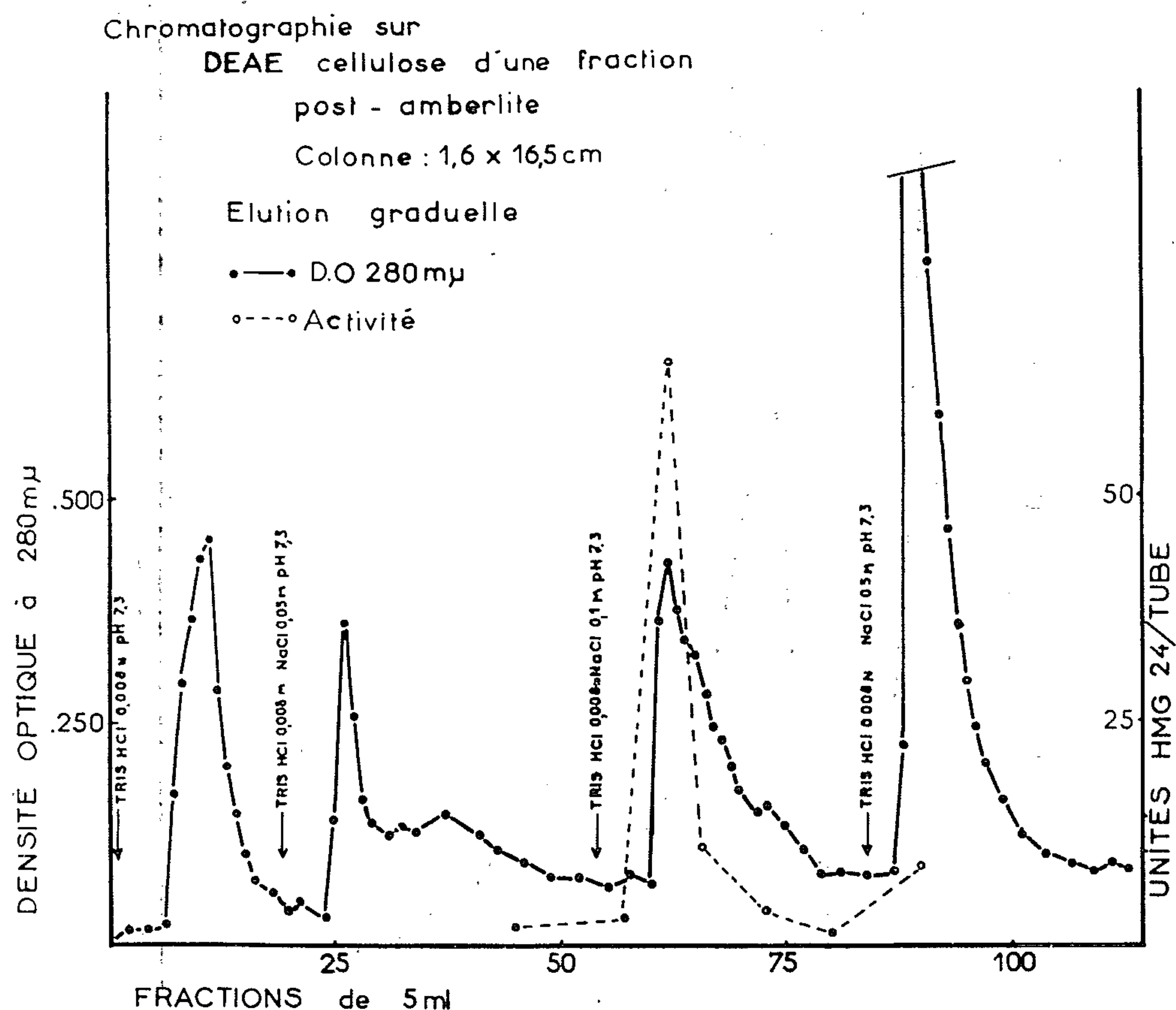


Fig. 2. — Chromatographie d'une fraction « XE » (134 mg) sur une colonne de DEAE-cellulose (1,6 × 16,5 cm) équilibrée avec le tampon tris-HCl 0,008 N, pH 7,3. Élution graduelle par des solutions de NaCl dans le tampon initial : NaCl 0,05 M au tube 19; NaCl 0,1 M au tube 54 et NaCl 0,5 M au tube 84.

TABLEAU II.

Activité des préparations de HMG *comparée à celle du standard* HMG-24 (2).

Dosage sur l'utérus de la souris impubère (1). Méthode en quatre points (8).
Cinq animaux par groupe. Doses du standard : 500 et 1 000 μg.

Traitement.	Doses totales (μg).	Rapport des activités.	Intervalle de confiance ($p = 0,05$).	Indice de précision λ.
Précipité alcoolique (T 49-50)...	500 et 1000	1,04	0,64- 1,68	0,22
Fraction « XE »	100 et 200	5,00	3,38- 7,23	0,17
Fraction « DE »	30 et 60	16,66	10,84-25,03	0,19

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) M. Jutisz, M. Théoleyre, A. Colonge et R. Courrier, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 83.

(2) Le standard HMG-24 a été fourni par le « Department of Biological Standards », National Institute for Medical Research, Mill Hill, London, England.

(3) A. Segaloff, S. L. Steelman, C. Everett et A. Flores, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 19, 1959, p. 827.

(4) R. Bourrillon, R. Got et R. Marcy, *Acta Endocrinol.*, 35, 1960, p. 225.

(5) A. Albert, I. Derner, V. Stellmacher, J. Leiferman et J. Barnum, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 21, 1961, p. 1260.

(6) W. R. Butt, A. C. Crooke et F. J. Cunningham, *Biochem. J.*, 81, 1961, p. 596.

(7) M. Théoleyre, dans *Études d'Endocrinologie*, Séminaires de la chaire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie du Collège de France, Hermann, Paris, 1961, p. 53.

(8) L. Lison, *Statistique appliquée à la Biologie expérimentale*, Gauthier-Villars, Paris, 1958.

(9) La DEAE-cellulose provient de la Maison Brown Co, Beolin, New Hampshire, U. S. A. Sa capacité est de 0,89 méquiv-g/g.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie,*
Collège de France,
11, *place Marcelin-Berthelot, Paris,* 5e.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Sur une généralisation du théorème du filtre adapté.* Note (*) de M. **Henri Mermoz**, transmise par M. Louis Néel.

On donne une expression générale du filtrage optimal d'un signal certain reçu sur une antenne à N éléments sensibles sur lesquels les N bruits parasites sont stationnairement intercorrélés, ces intercorrélations étant données.
On en déduit quelques propriétés remarquables de ce filtrage optimal dans des cas particuliers.

Introduction. — On sait que l'optimalisation du filtrage d'un signal certain dans un bruit stationnaire est donné par le *Théorème du filtre adapté* [1] : la paire de Fourier $S(t) \rightleftharpoons S(\nu)$ [2] représentant le signal à l'entrée; la paire $C(\tau) \rightleftharpoons \gamma(\nu)$ représentant le bruit à l'entrée (autocorrélation et densité spectrale); la paire $H(t) \rightleftharpoons H(\nu)$ représentant le filtrage optimal cherché (réponse percussionnelle et gain complexe); on montre que [[1], [3]] $H(t)$ et $H(\nu)$ sont définis par les relations homologues dans la transformation de Fourier

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\mu)\, C(\lambda-\mu)\, d\mu = q\, S(t_0-\lambda), \tag{1}$$

$$H(\nu) = q\, e^{-2\pi i\nu t_0} \frac{S^*(\nu)}{\gamma(\nu)}, \tag{2}$$

où q est un facteur arbitraire, t est une date arbitraire, $e^{-2\pi i\nu t_0}$ représente le retard correspondant, le signe * désigne l'imaginaire conjugué.

Généralisation à N entrées. — Considérons un système à N entrées sur lesquelles *le* signal est représenté par N paires de Fourier

$$S_n(t) \rightleftharpoons S_n(\nu) \qquad (1 \leqq n \leqq N)$$

et les bruits par les N^2 éléments $C_{nm}(\tau)$ de la matrice de corrélation ou par les N^2 éléments $\gamma_{nm}(\nu) \rightleftharpoons C_{nm}(\tau)$ de la matrice des densités spectrales, transformée de Fourier de la précédente.

Le filtrage optimal est alors représenté par N filtres linéaires $H_n(t) \rightleftharpoons H_n(\nu)$ affectés chacun à une entrée.

Le critère optimalisé est le rapport ρ de la puissance instantanée du signal seul à un instant arbitraire t_0, à la puissance moyenne du bruit; les deux termes du rapport sont mesurés sur la *somme des sorties* des N filtres H. Ce critère est le même que celui du théorème du filtre adapté où le rapport ρ est mesuré simplement à la sortie du filtre H unique.

Si $h_n(t)$ représente un filtrage quelconque des N entrées l'expression du rapport ρ est

$$(3) \qquad \rho = \frac{\left[\sum_{n=1}^{n=N} \int_{-\infty}^{+\infty} h_n(\theta)\, S_n(t_0-\theta)\, d\theta\right]^2}{\sum_{m,n} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} h_m(\lambda)\, h_n(\mu)\, C_{mn}(\lambda-\mu)\, d\lambda\, d\mu}.$$

Pour tout filtrage $h_n(t)$ [et en particulier pour $H_n(t)$] le rapport ρ ne dépend des filtres h_n qu'à un *même facteur près*. Ceci permet de normer la valeur du numérateur (puissance du signal de sortie à la date t_0) et conduit à rendre minimale la valeur du dénominateur (puissance moyenne du bruit).

On est donc amené à chercher quelles sont les réponses percussionnelles $h_n(t)$, astreintes à la condition

$$(4) \qquad \sum_n \int_{-\infty}^{+\infty} h_n(\theta)\, S_n(t_0-\theta)\, d\theta = 1$$

qui rendent minimale la puissance du bruit.

Si $g_n(t)$ sont des réponses percussionnelles satisfaisant à

$$(5) \qquad \sum_n g_n(\theta)\, S_n(t_0-\theta)\, d\theta = 0,$$

le filtrage $h_n(t) + \alpha\, g_n(t)$, avec α réel quelconque, donne nécessairement une puissance de bruit *supérieure*, quels que soient les $g_n(t)$ et α à celle que donne le filtrage optimal cherché

$$h_n(t) = H_n(t)$$

astreint à la condition (4)

L'écriture de l'*inégalité* précédente conduit à caractériser les $H_n(t)$ comme des fonctions $h_n(t)$ satisfaisant à

$$(6) \qquad \sum_{m,n} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g_m(\lambda)\, h_n(\mu)\, C_{mn}(\lambda-\mu)\, d\lambda\, d\mu = 0$$

pour tous $g_n(t)$ astreints à (5). Les $H_n(t)$ se trouvent dès lors définis par les relations

$$(7) \qquad \sum_n \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(\mu)\, C_{mn}(\lambda-\mu)\, d\mu = q\, S_n(t_0-\lambda)$$

écrites de $n = 1$ à $n = N$.

De façon homologue les $H_n(\nu)$ sont définis par les relations

$$(8) \qquad H_n(\nu) = q\, e^{-2\pi i \nu t_0} \frac{\sum_m S_m^*(\nu)\, M_{mn}(\nu)}{\det \gamma(\nu)}$$

écrites de $n = 1$ à $n = N$, où $M_{mn}(\nu)$ est le cofacteur de rang (m, n) de la matrice des densités spectrales.

Les expressions (7) et (8) généralisent (1) et (2). La valeur maximale du rapport ρ optimalisé vaut

$$\rho_{max} = \sum_{m,n} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S_m^*(\nu)\, S_n(\nu) M_{nm}(\nu)}{\text{dét}\,\gamma(\nu)}. \tag{9}$$

Les filtrages $H_n(\nu)$ et le rapport ρ_{max} ne sont définis que si dét $\gamma(\nu) \neq 0$ pour toute valeur de ν.

Conséquences. — Si les N bruits sont *non corrélés*, la relation (8) devient

$$H_n(\nu) = q\, e^{-2\pi i \nu t_0} \frac{S_n^*(\nu)}{\gamma_{n,n}(\nu)} \tag{10}$$

à rapprocher de (2), d'où la loi valable dans ce *seul* cas particulier : le filtrage adapté total s'obtient en faisant la somme des sorties des filtrages adaptés de chaque entrée.

Si, *de plus*, les N bruits sont à densité spectrale uniforme γ, l'expression (9) s'écrit

$$\rho_{max} = \frac{1}{\gamma} \sum_{m} \int_{-\infty}^{+\infty} |S_m(\nu)|^2\, d\nu, \tag{11}$$

d'où la règle, déjà démontrée dans le cas d'une entrée : le rapport signal-bruit ne dépend pas de la forme du signal, mais seulement de son énergie totale, lorsqu'il est traité par filtrage adapté.

Revenant, dans le cas général à l'expression (9), on voit que ρ_{max} est d'autant plus grand que dét $\gamma(\nu)$ est plus petit dans la bande utile d'intégration; cette bande est elle-même définie par la largeur de bande du signal $S_n(\nu)$. D'où la règle pratique : les $\gamma_{m,n}(\nu)$ étant donnés, il est avantageux, pour améliorer la détection d'un signal, de le placer, si l'on a le choix, dans la bande de fréquence où dét $\gamma(\nu)$ est le plus faible (il est connu que cette quantité est réelle et non négative).

Cette règle généralise celle, évidente, qui consiste, dans le cas d'une seule entrée, à recommander l'utilisation de la bande où la densité spectrale du bruit est la plus faible. Elle montre l'importance de la quantité dét $\gamma(\nu)$ dans les problèmes de détection de signaux sur des antennes composées.

Dans le cas, important en pratique (car on peut toujours s'y ramener), où les signaux sont *identiques* sur les N entrées, la formule (8) s'écrit

$$H_n(\nu) = q\, e^{-2\pi j \nu t_0} S^*(\nu) \frac{\sum_m M_{mn}(\nu)}{\text{dét}\,\gamma(\nu)}, \tag{12}$$

On voit que le filtrage adapté est, sur chaque entrée, constitué par la mise en série d'un filtre $S^\star(\nu)$, qui ne dépend que du signal, et d'un filtre

$$G_n(\nu) = \frac{\sum_m M_{mn}(\nu)}{\text{dét}\,\gamma(\nu)} \tag{13}$$

qui ne dépend que des bruits.

Le numérateur de $G_n(\nu)$ est la somme des *cofacteurs* d'une même colonne de dét $\gamma(\nu)$. Il est équivalent, dans ce cas, de rejeter le filtrage $S^\star(\nu)$ à la sortie générale du système. L'ensemble formé par les N filtres $G_n(\nu)$ et la sommation consécutive, peut s'appeler *filtrage propre* de l'antenne $\rho_{(\nu)}(\nu)$:

$$\rho_{(\nu)} = \sum_n G_n(\nu) = \frac{\sum_{m,n} M_{m,n}(\nu)}{\text{dét}\,\gamma(\nu)}.$$

Ce filtrage propre est à *gain réel non négatif* en raison de la symétrie hermitienne de dét $\gamma(\nu)$.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) ZADEH et RAGAZZINI, *Proc. Inst. Electr. Engrs.*, 40, 1952, p. 1123-1131.

(2) Il n'y a dans la suite aucune ambiguïté à désigner les deux fonctions par la même lettre.

(3) A. BLANC-LAPIERRE, *Modèles statistiques pour l'étude des phénomènes de fluctuations* (4e partie), Masson, Paris, 1963 (sous presse).

(*Laboratoire de Détection sous-marine du Brusc, Var.*)

RELATIVITÉ. — *Sur l'observation astronomique dans l'univers de Schwarzschild.* Note (*) de M. **August Montserrat**, présentée par M. André Lichnerowicz.

La technique décrite dans une Note précédente (1) permettant le calcul de l'aberration et l'effet Döppler dans le cadre de la relativité restreinte est généralisée pour le cas d'un univers de Schwarzschild. Les précessions de Thomas et de De Sitter-Fokker interviennent. On fait une étude comparative du transport parallèle et du transport de Fermi.

1. Dans des travaux précédents [(2), (3)] nous avions traité l'aberration pour le cas d'un univers de Schwarzschild en supposant que la Terre était une masse d'épreuve décrivant une géodésique « circulaire » Γ d'équations

$$r=a, \qquad \theta=\frac{\pi}{2}, \qquad \frac{d\varphi}{dt}=\omega. \tag{1}$$

On se donnait au point $(a, \pi/2, 0, t_0)$, le repère initial (4) :

$$\left\{\begin{array}{ll}\lambda^i_{(1)_0}=(\sigma, 0, 0, 0) & \left(\sigma=\sqrt{1-\frac{2km}{c^2a}}\right);\\ \lambda^i_{(2)_0}=\left(0, \frac{1}{a}, 0, 0\right) & \\ \lambda^i_{(3)_0}=\left(0, 0, \frac{\sigma}{a\Omega}, \frac{v}{c}\frac{1}{\sigma\Omega}\right) & \left(\Omega=\sqrt{1-\frac{2km}{c^2a}-\frac{v^2}{c^2}}\right);\\ \lambda^i_{(4)_0}=\left(0, 0, \frac{v}{ac}\frac{1}{\Omega}, \frac{1}{\Omega}\right) & \left(\mu=\frac{km}{c^2}\right)\end{array}\right. \tag{2}$$

et, par intégration des équations du transport parallèle, on obtenait l'expression suivante du repère, au point $(a, \pi/2, \varphi, t)$:

$$\left\{\begin{array}{l}\overline{\lambda}^i_{(1)}=\left(\sigma\cos\Omega\varphi, 0, -\frac{1}{a}\frac{\sigma}{\Omega}\sin\Omega\varphi, -\frac{v}{c}\frac{1}{\sigma\Omega}\sin\Omega\varphi\right),\\ \overline{\lambda}^i_{(2)}=\left(0, \frac{1}{a}, 0, 0\right),\\ \overline{\lambda}^i_{(3)}=\left(\sigma\sin\Omega\varphi, 0, \frac{1}{a}\frac{\sigma}{\Omega}\cos\Omega\varphi, \frac{v}{c}\frac{1}{\sigma\Omega}\cos\Omega\varphi\right),\\ \overline{\lambda}^i_{(4)}=\left(0, 0, \frac{1}{a}\frac{v}{c}\frac{1}{\Omega}, \frac{1}{\Omega}\right).\end{array}\right. \tag{3}$$

Quand n suppose $\mu=0$ le repère (3) ne se raccorde pas avec celui obtenu pour le cas d'un espace-temps de Minkowski (1) en partant des équations (1) et des mêmes conditions initiales (2)

$$\left\{\begin{array}{l}\xi^i_{(1)}=\left(\cos\frac{\varphi}{\delta}, 0, -\frac{1}{a\delta}\sin\frac{\varphi}{\delta}, -\frac{v}{c}\frac{1}{\delta}\sin\frac{\varphi}{\delta}\right)\\ \xi^i_{(2)}=\left(0, \frac{1}{a}, 0, 0\right)\\ \xi^i_{(3)}=\left(\sin\frac{\varphi}{\delta}, 0, \frac{1}{a\delta}\cos\frac{\varphi}{\delta}, \frac{v}{c}\frac{1}{\delta}\cos\frac{\varphi}{\delta}\right)\\ \xi^i_{(4)}=\left(0, 0, \frac{v}{ac}\frac{1}{\delta}, \frac{1}{\delta}\right)\end{array}\right. \qquad \left(\delta=\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\right). \tag{4}$$

Ceci nous amène à ne plus considérer la ligne d'univers Γ, déterminée par (1), comme étant une ligne géodésique et à substituer au transport parallèle le long de Γ le transport de Fermi, mais en supposant toujours satisfaites les conditions initiales (2). Le repère qu'on obtient en partant de ces nouvelles hypothèses est

$$(O')\quad \begin{cases} \lambda^i_{(1)} = \left(\sigma\cos\varepsilon\varphi,\ 0,\ -\frac{1}{a}\frac{\sigma}{\Omega}\sin\varepsilon\varphi,\ -\frac{v}{c}\frac{1}{\sigma\Omega}\sin\varepsilon\varphi\right) \\ \lambda^i_{(2)} = \left(0,\ \frac{1}{a},\ 0,\ 0\right) \\ \lambda^i_{(3)} = \left(\sigma\sin\varepsilon\varphi,\ 0,\ \frac{1}{a}\frac{\sigma}{\Omega}\cos\varepsilon\varphi,\ \frac{v}{c}\frac{1}{\sigma\Omega}\cos\varepsilon\varphi\right) \\ \lambda^i_{(4)} = \left(0,\ 0,\ \frac{v}{ac}\frac{1}{\Omega},\ \frac{1}{\Omega}\right) \end{cases} \qquad \left(\varepsilon = \frac{1-\frac{3\mu}{a}}{\Omega}\right).$$

qui se raccorde bien avec (4) pour $\mu = 0$.

C'est donc le repère (O′) qu'on considérera comme système de référence physique de l'observateur lié à la Terre. On obtient le système de référence physique pour les observateurs en repos, O, en faisant $v = 0$ dans (O′). On a

$$(O)\quad \begin{cases} \gamma^i_{(1)} = \left(\sigma\cos\rho\varphi,\ 0,\ -\frac{1}{a}\sin\rho\varphi,\ 0\right) \\ \gamma^i_{(2)} = \left(0,\ \frac{1}{a},\ 0,\ 0\right) \\ \gamma^i_{(3)} = \left(\sigma\sin\rho\varphi,\ 0,\ \frac{1}{a}\cos\rho\varphi,\ 0\right) \\ \gamma^i_{(4)} = \left(0,\ 0,\ 0,\ \frac{1}{\sigma}\right) \end{cases} \qquad \left(\rho = \frac{1-\frac{3\mu}{a}}{\sigma}\right).$$

Les vecteurs $\vec{\lambda}_{(1)}$ et $\vec{\lambda}_{(3)}$ de (O′) subissent (au cours des différentes révolutions autour du centre) un changement séculaire analogue à la précession géodésique de De Sitter-Fokker [(5), (6)]. L'angle de précession après n tours ($\varphi = 2\pi n$) est

$$\Phi \approx 2n\pi\left(\frac{v^2}{2c^2} - \frac{2\mu}{a}\right) \approx -n\,8'',018.$$

La précession subie par les vecteurs $\vec{\gamma}_{(1)}$ et $\vec{\gamma}_{(3)}$ est due uniquement au champ de gravitation. Pour $\varphi = 2\pi n$, cette précession vaut

$$\Theta \approx -2n\pi\frac{2\mu}{a} \approx -n\,0'',024.$$

2. Nous appellerons *aberration* d'une étoile fixe E, par rapport à l'observateur O′, la différence entre les positions de E mesurées par O′ et par l'observateur en repos O, placé au même point de l'espace-temps que O′.

Si nous supposons, comme dans le cas de la relativité restreinte, que tous les observateurs en repos ont leurs télescopes dirigés selon leurs

axes $\vec{\gamma}_{(i)}$ il est évident qu'ils ne visent pas tous la même étoile; d'abord parce que leurs systèmes de référence sont soumis à une précession et ensuite à cause de la réflexion des rayons lumineux. Alors, pour calculer l'aberration et l'effet Döppler d'une étoile quelconque en un point P $(a, \pi/2, \varphi, t)$ de Γ, on doit faire les raisonnements suivants :

a. On détermine l'équation de la géodésique isotrope unissant la ligne de temps de l'étoile qu'on considère avec le point P où se trouve l'observateur. Soient $x^i = x^i(u)$ les équations de cette géodésique isotrope.

b. On calcule le vecteur isotrope tangent à la géodésique au point P. Soit ce vecteur

$$(5) \quad \begin{cases} U^1 = \nu_0\left(\dfrac{dr}{du}\right)_P = \nu_0\sqrt{C_2^2 - \sigma^2\dfrac{C_1^2}{a^2}}, \\ U^2 = \nu_0\left(\dfrac{d\theta}{du}\right)_P = 0, \\ U_3 = \nu_0\left(\dfrac{d\varphi}{du}\right)_P = \nu_0\dfrac{C_1}{a^2}, \\ U_4 = \nu_0\left(\dfrac{cdt}{du}\right)_P = \nu_0\dfrac{C_2}{\sigma^2}, \end{cases}$$

où C_1 et C_2 dépendent du point P et de la position de l'étoile. Ici on a supposé l'étoile sur l'écliptique pour simplifier les calculs. ν_0 est la fréquence des ondes lumineuses émises par l'étoile mesurée selon son temps propre.

c. On projette $\vec{U}$ sur le repère $\vec{\gamma}_{(j)}$ et l'on calcule les cosinus directeurs du télescope par rapport à ce système de référence. Si l'on appelle

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{A_{(3)}}{A_{(1)}} \equiv \frac{U_i\gamma^i_{(3)}}{U_i\gamma^i_{(1)}},$$

on trouve

$$(6) \quad \operatorname{tg}\alpha = \frac{\sqrt{C_2^2 - \sigma^2\dfrac{C_1^2}{a^2}}\sin\rho\varphi + \dfrac{\sigma C_1}{a}\cos\rho\varphi}{\sqrt{C_2^2 - \sigma^2\dfrac{C_1^2}{a^2}}\cos\rho\varphi - \dfrac{\sigma C_1}{a}\sin\rho\varphi}.$$

En projetant $\vec{U}$ sur le repère $\vec{\lambda}_{(j)}$ on obtient

$$(7) \quad \operatorname{tg}\alpha' = \frac{\Omega\sqrt{C_2^2 - \sigma^2\dfrac{C_1^2}{a^2}}\sin\varepsilon\varphi + \dfrac{\sigma^2 C_1}{a}\cos\varepsilon\varphi - C_2\dfrac{v}{c}\cos\varepsilon\varphi}{\Omega\sqrt{C_2^2 - \sigma^2\dfrac{C_1^2}{a^2}}\cos\varepsilon\varphi - \dfrac{\sigma^2 C_1}{a}\sin\varepsilon\varphi + C_2\dfrac{v}{c}\sin\varepsilon\varphi}.$$

De (6) et (7) on dérive la formule de l'aberration

$$(8) \quad \operatorname{tg}(\alpha' - \alpha) = \frac{M\sin[\varphi(\varepsilon - \rho)] - N\cos[\varphi(\varepsilon - \rho)]}{N\sin[\varphi(\varepsilon - \rho)] + M\cos[\varphi(\varepsilon - \rho)]},$$

où

$$M \equiv \Omega\left(C_2^2 - \sigma^2\frac{C_1^2}{a^2}\right) + \sigma_3\frac{C_1^2}{a^2} - C_1C_2\frac{v}{c}\frac{\sigma}{a}$$

et

$$N \equiv \sqrt{C_2^2 - \sigma^2 \frac{C_1^2}{a^2}} \left(C_2 \frac{v}{c} - \sigma^2 \frac{C_1}{a} + \Omega\sigma \frac{C_1}{a} \right).$$

d. La comparaison entre

$$A_{(4)} \equiv U_i \gamma^i_{(4)} \equiv \nu$$

et

$$B_{(4)} \equiv U_i \lambda^i_{(4)} \equiv \nu'$$

nous donne la formule de l'effet Döppler

(9) $$\nu' = \nu \frac{\sigma}{\Omega} \left(1 - \frac{v}{ac} \frac{C_1}{C_2} \right).$$

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) A. MONTSERRAT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 835.

(2) A. MONTSERRAT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2124.

(3) A. MONTSERRAT, *Séminaire de Mécanique analytique et de Mécanique céleste*, 6e année, 1962-1963, no 3 (ronéotypé).

(4) Les notations sont celles de nos travaux précédents.

(5) F. A. E. PIRANI, *Helv. Phys. Acta*, Suppl. IV, 1956, p. 199.

(6) A. D. FOKKER, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam*, 23, 1920, p. 729.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Extension du théorème de Wigner-Eckart du groupe unimodulaire.* Note (*) de M. **Pierre Hillion**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'extension est obtenue dans le cadre du groupe R_3^* isomorphe du groupe unimodulaire.

1. Le complexifié SL (2, c)* du groupe unimodulaire SL (2, c), produit direct [1] SL (2, c) $\times$ SL (2, c) est l'ensemble des paires (a, b) avec $a, b \in$ SL (2, c). On désigne par R_3^* le sous-groupe de SL (2, c)* dont les paires sont $(a, \bar{a}^\dagger)$, $a, \bar{a}^\dagger \in$ SL (2, c), où la barre signifie la conjugaison complexe et $a^+ = (a^{-1})^T$. R_3^* est isomorphe à SL (2, c). Si ce dernier groupe est paramétrisé avec les angles d'Euler complexes $\omega^+ = \{\varphi^+, \theta^+, \psi^+\}$, R_3^* l'est avec ω^+ et ω^- ($\omega^- = \overline{\omega^+}$). Dans ces conditions,

$$(a, \bar{a}^\dagger) = (a(\omega^+), a(\omega^-)).$$

L'algèbre de Lie des opérateurs infinitésimaux $\check{J}_i^\pm$ ($i = 1, 2, 3$) de R_3^* est

$$[\check{J}_i^+, \check{J}_j^+] = \varepsilon_{ijk}\check{J}_k^+, \qquad [\check{J}_i^-, \check{J}_j^-] = \varepsilon_{ijk}\check{J}_k^-, \qquad [\check{J}_i^+, \check{J}_j^-] = 0,$$

où ε_{ijk} est le tenseur complètement antisymétrique.

Une représentation de cette algèbre est fournie par les matrices $J_i^\pm$ d'éléments :

$$(1a) \qquad \langle j^\pm, m^\pm | J_3^\pm | j'^\pm, m'^\pm \rangle = m^\pm \delta_{j^\pm, j'^\pm},$$

$$(1b) \qquad \langle j^\pm, m^\pm | J_\varepsilon^\pm | j'^\pm, m'^\pm \rangle = \sqrt{(j^\pm + \varepsilon m^\pm + 1)(j^\pm - \varepsilon m^\pm)}\, \delta_{j^\pm, j'^\pm}\, \delta_{m^\pm, m'^\pm + \varepsilon 1},$$

où

$$J_\varepsilon = J_1 + i\varepsilon J_2 \qquad (\varepsilon = \pm);$$

$j^\pm$, $j'^\pm$ sont des entiers ou demi-entiers positifs,

$$-j^\pm \leqq m^\pm \leqq j^\pm, \qquad -j'^\pm \leqq m'^\pm \leqq j'^\pm,$$

$|j^+, j^-, m^+, m^-\rangle$ sont les états propres des opérateurs $|\check{J}_i^- \check{J}_i^-, \check{J}_i^+ \check{J}_i^+|$, $\check{J}_3^+$, $\check{J}_3^-$, dont les valeurs propres sont $j^+(j^+ + 1)$, $j^-(j^- + 1)$, m^+, m^-.

Les représentations finies de R_3^* à $(2j^+ + 1)(2j^- + 1)$ dimensions ont pour éléments les polynomes [2] :

$$U_{j^+, j^-}^{m^+, m^-, m'^+, m'^-}(\omega^+, \omega^-) = Y_{j^+}^{m^+, m'^+}(\omega^+)\, Y_{j^-}^{m^-, m'^-}(\omega^-), \qquad -j^\pm \leqq m^\pm, m'^\pm \leqq j^\pm.$$

[Les $Y_j^{m, m'}(\omega)$ pour $\omega = \{\varphi, \theta, \psi\}$ réels sont les éléments de la représentation $\mathcal{D}_j$ du groupe unimodulaire unitaire SU (2).]

De plus [2] :

$$\mathcal{D}_{j^+, j^-}(R_3^*) = \mathcal{D}_{j^+, 0}(R_3^*) \times \mathcal{D}_{0, j^-}(R_3^*)$$

et si l'on introduit les matrices [3] C_{j^+} représentations de $\Gamma = \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$, alors [2]

$$[\mathcal{D}_{j^+, 0}(R_3^*)]^+ = C_{j^+} \mathcal{D}_{j^+, 0}(R_3^*)\, C_{j^+}^{-1},$$
$$[\mathcal{D}_{0, j^-}(R_3^*)]^+ = C_{j^-} \mathcal{D}_{0, j^-}(R_3^*)\, C_{j^-}^{-1}.$$

[Pour SU (2), on a aussi (³) : $\mathcal{D}_j^\dagger = \overline{\mathcal{D}}_j$ comme conséquence de l'unitarité.]

Il découle de ces remarques que dans la décomposition du produit direct des représentations de R_3^*, interviennent les paramètres de Clebsch-Gordan $(l^\pm, m^\pm, j^\pm, n^\pm | l^\pm, j^\pm, k^\pm, q^\pm)$ ayant les mêmes propriétés que ceux usuellement définis pour SU (2).

2. Un tenseur T^{l^+,l^-} de rang $l^+ + l^-$ est défini comme un ensemble de $(2l^+ + 1)(2l^- + 1)$ quantités $T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-}$ $(-l^\pm \leqq m^\pm \leqq l^\pm)$ qui se transforment sous R_3^* suivant la relation

$$(2)\qquad O(R_3^*)\,T^{l^+,l^-}O^{-1}(R_3^*) = \sum_{m^+=-l^+}^{l^+}\ \sum_{m^-=-l^-}^{l^-} [\mathcal{D}_{l^+,l^-}(R_3^*)]^{m^+,m^-}_{m'^+,m'^-}\,T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-},$$

où $O(R_3^*)$ est la représentation de R_3^* dans l'espace sur lequel opère T^{l^+,l^-}.

Appliquée pour des transformations infinitésimales, la relation (2) s'écrit

$$(3)\qquad T^{l^+,l^-} \to T^{l^+,l^-} + [J_i^+, T^{l^+,l^-}]\,\eta_i^+ + [J_i^-, T^{l^+,l^-}]\,\eta_i^-,$$

où η_i^+, η_i^- sont des paramètres arbitraires, ce qui entraîne, compte tenu de (1) :

$$(4a)\qquad [J_3^\pm, T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-}] = m^\pm T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-},$$

$$(4b)\qquad [J_\varepsilon^+, T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-}] = \sqrt{(l^+ + \varepsilon m^+ + 1)(l^+ - \varepsilon m^+)}\,T^{l^+,l^-}_{m^++\varepsilon 1,m^-},$$

$$(4c)\qquad [J_\varepsilon^-, T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-}] = \sqrt{(l^- + \varepsilon m^- + 1)(l^- - \varepsilon m^-)}\,T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-+\varepsilon 1}.$$

Sur l'ensemble des $T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-}$ est défini le produit tensoriel d'ordre $k^+ + k^-$:

$$X^{k^+,k^-}_{q^+,q^-} = \sum_{m^+,n^+}\ \sum_{m^-,n^-} T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-} U^{j^+,j^-}_{n^+,n^-}(l^+, m^+, j^+, n^+ | l^+, j^+, k^+, q^+) \times (l^-, m^-, j^-, n^- | l^-, j^-, k^-, q^-)$$

et le produit scalaire

$$(5)\qquad (T^{l^+,l^-}, U^{l^+,l^-}) = \sum_{m^+}\sum_{m^-}(-1)^{m^++m^-}T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-}U^{l^+,l^-}_{-m^+,-m^-} = \sqrt{2l^++1}\,\sqrt{2l^-+1}\,X^{0,0}_{0,0}.$$

3. Si l'on considère les éléments de matrice

$$\langle j_1^+, m_1^+, j_1^-, m_1^- | T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-} | j_2^+, m_2^+, j_2^-, m_2^- \rangle,$$

on a, d'après ce qui précède :

$$(6)\qquad \langle j_1^+, m_1^+, j_1^-, m_1^- | T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-} | j_2^+, m_2^+, j_2^-, m_2^- \rangle = \lambda^+ \langle j_1^+, m_1^+ | T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-} | j_2^+, m_2^+ \rangle + \lambda^- \langle j_1^-, m_1^- | T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-} | j_2^-, m_2^- \rangle.$$

La proposition suivante généralise à R_3^* le théorème de Wigner-Eckart :

Les éléments de matrice $\langle j_1^\pm, m_1^\pm | T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-} | j_2^\pm, m_2^\pm \rangle$ ne dépendent de $m_1^\pm$, $m_2^\pm$, $m^\pm$ que par l'intermédiaire des paramètres de Clebsch-Gordan. Explicitement

$$(7)\qquad \langle j_1^+, m_1^+, j_1^-, m_1^- | T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-} | j_2^+, m_2^+, j_2^-, m_2^- \rangle = \frac{\langle j_1^+ \| T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-} \| j_2^+ \rangle (j_2^+, l^+, j_1^+, m_1^+ | j_2^+, m_2^+, l^+, m^+)}{\sqrt{2j_1^++1}\,\sqrt{2j_1^-+1}} + \frac{\langle j_1^- \| T^{l^+,l^-}_{m^+,m^-} \| j_2^- \rangle (j_2^-, l^-, j_1^-, m_1^- | j_2^-, m_2^-, l^-, m^-)}{\sqrt{2j_1^++1}\,\sqrt{2j_1^-+1}}.$$

La démonstration suit celle de Racah ([4]). Posons pour simplifier :

$$(j_2^{\pm}, l^{\pm}, j_1^{\pm}, m_1^{\pm} | j_2^{\pm}, m_2^{\pm}, l^{\pm}, m^{\pm}) = (m^{\pm}, m_2^{\pm} | j_1^{\pm}, m_1^{\pm}).$$

D'après (4 *a*), on a

$$\langle j_1^{\pm}, m_1^{\pm} | [J_3^{\pm}, T^{l+, l-}_{m+, m-}] | j_2^{\pm}, m_2^{\pm} \rangle = m^{\pm} \langle j_1^{\pm}, m_1^{\pm} | T^{l+, l-}_{m+, m-} | j_2^{\pm}, m_2^{\pm} \rangle,$$

ce qui entraîne, d'après (1 *a*), en développant le commutateur :

$$(8) \qquad m_1^{\pm} - m_2^{\pm} = m^{\pm}.$$

De la même façon, à partir de (4 *b*) :

$$\langle j_1^{+}, m_1^{+} | [J_\varepsilon^{+}, T^{l+, l-}_{m+, m-}] | j_2^{+}, m_2^{+} \rangle = \sqrt{(l^{+} + m^{+}\varepsilon + 1)(l^{+} - \varepsilon m^{+})} \langle j_1^{+}, m_1^{+} | T^{l+, l-}_{m^{+} + \varepsilon 1, m-} | j_2^{+}, m_2^{+} \rangle$$

qui s'écrit, après développement du commutateur et le remplacement de la racine carrée par son expression tirée de (1 *b*) :

$$(9) \qquad \begin{aligned} &\langle j_1^{+}, m_1^{+} | J_\varepsilon^{+} | k^{+}, n^{+} \rangle \langle k^{+}, n^{+} | T^{l+, l-}_{m+, m-} | j_2^{+}, m_2^{+} \rangle \\ &\quad - \langle j_1^{+}, m_1^{+} | T^{l+, l-}_{m+, m-} | k'^{+}, n'^{+} \rangle \langle k'^{+}, n'^{+} | J_\varepsilon^{+} | j_2^{+}, m_2^{+} \rangle \\ &= \langle l^{+}, m^{+} + \varepsilon 1 | J_\varepsilon^{+} | l^{+}, m^{+} \rangle \langle j_1^{+}, m_1^{+} | T^{l+, l-}_{m^{+} + \varepsilon 1, m-} | j_2^{+}, m_2^{+} \rangle. \end{aligned}$$

Mais les coefficients de Clebsch-Gordan satisfont l'équation ([4])

$$(10) \qquad \begin{aligned} &\langle m_1^{+} | J_\varepsilon^{+} | m_1^{+} - \varepsilon 1 \rangle (m_1^{+} - \varepsilon 1, m_2^{+} | l^{+}, m^{+}) + \langle m_2^{+} | J_\varepsilon^{+} | m_2^{+} - \varepsilon 1 \rangle (m_1^{+}, m_2^{+} - \varepsilon 1 | l^{+}, m^{+}) \\ &= \langle l^{+}, m^{+} + \varepsilon 1 | J_\varepsilon^{+} | l^{+}, m^{+} \rangle (m_1^{+}, m_2^{+} | l^{+}, m^{+} - \varepsilon 1). \end{aligned}$$

La comparaison entre (9) et (10), compte tenu de (1) et (8) et après avoir introduit le facteur $(2j_1^{+} + 1)^{1/2} (2j_1^{-} + 1)^{1/2}$ pour convenance, donne

$$\langle j_1^{+}, m_1^{+} | T^{l+, l-}_{m+, m-} | j_2^{+}, m_2^{+} \rangle = \frac{\langle j_1^{+} \| T^{l+, l-}_{m+, m-} \| j_2^{+} \rangle (j_2^{+}, l^{+}, j_1^{+}, m_1^{+} | j_2^{+}, m_2^{+}, l^{+}, m^{+})}{\sqrt{2j_1^{+} + 1}\sqrt{2j_1^{-} + 1}}.$$

Naturellement, on a une expression similaire pour $\langle j_1^{-}, m_1^{-} | T^{l+, l-}_{m+, m-} | j_2^{-}, m_2^{-} \rangle$ et ceci fournit la relation (7).

On notera que le théorème de Wigner-Eckart vient d'être étendu à tous les groupes de Lie simples ([5]).

(*) Séance du 22 juillet 1963.

([1]) A. S. Wightman dans *Relations de dispersions et particules élémentaires*, Hermann, Paris, 1960; A. J. Macfarlane, *J. Math. Phys.*, 3, 1962, p. 1116.

([2]) P. Hillion, *Nuovo Cimento*, suppl. X, 1962, p. 113.

([3]) V. Bargmann, *Rev. Mod. Phys.*, 34, 1962, p. 829.

([4]) G. Racah, *Group theory and spectroscopy*, C. E. R. N., Report 61.8; U. Fano et G. Racah, *Irreducible tensorial sets*, Academy Press, 1959.

([5]) J. Ginibre, *J. Math. Phys.*, 4, 1963, p. 720.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Formule de factorisation dans le calcul des sections efficaces inélastiques au voisinage des résonances.* Note (*) de Mlle **Gisèle Bordes** et M. **Bernard Jouvet**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous démontrons sur l'exemple de la diffusion inélastique

$$K^+ + P \rightarrow K^0 + \pi^+ + P$$

au voisinage de la résonance K*, une formule de factorisation dont la forme générale est applicable à toutes les sections efficaces de ce type.

Nous établissons une formule de factorisation de la section efficace pour la réaction $K^+ + P \rightarrow K^0 + \pi^+ + P$ au voisinage de la résonance K^*. Cette méthode s'étend au cas des résonances de spin plus élevé où elle apporte des simplifications importantes [(1), (2)].

1. *Élément de matrice.* — Nous postulons d'abord selon le modèle isobarique classique [(3), (4)] :

1° que dans la région d'énergie où le K^* est prépondérant, le graphe (*fig.* 1) représente la diffusion inélastique KP;

2° que les couplages sont

$$\mathcal{L}_{K\pi K^*} = -\frac{i}{2}\lambda\,\overline{K}^*_\mu \tau_\alpha (\partial_\mu K \pi_\alpha - \partial_\mu \pi_\alpha K) + hc$$

$$\equiv \overline{K}^*_\mu f_\mu, \qquad \frac{\lambda^2}{4\pi} = 3,5,$$

$$\mathcal{L}_{pp\pi^0} = -ig\bar{p}\gamma_5 p\,\pi^0, \qquad \frac{g^2}{4\pi} = 15;$$

3° les propagateurs du méson K^* et du méson π s'écrivent ($\mathcal{F}_r \equiv$ transformée de Fourier)

$$\mathcal{F}_r \Delta_{\mu\nu}(x) = \frac{-i}{(2\pi)^4}\left(+ \delta_{\mu\nu} \frac{p_\mu p_\nu}{m^{*2}}\right)\frac{1}{p^2 + m^{*2}}; \qquad \mathcal{F}_r D(x) = \frac{-i}{(2\pi)^4}\,\frac{1}{s^2 + \mu^2}.$$

Le carré du module de l'élément de matrice est alors :

$$\begin{aligned}\mathcal{M}^* \mathcal{M} = g^2 \int & d^4x_1\, d^4x_2\, d^4x_3\, d^4x'_1\, d^4x'_2\, d^4x'_3 \\ & \times \langle p_1 v_1 | \overline{\psi}_p(x'_3)\gamma_5\psi_p(x'_3)\, D^*(x'_2 - x'_3)\, \overline{f}_\sigma(x'_2) | p_2 \rangle\, \Delta_{\sigma\lambda}(x'_1 - x'_2) \\ & \times \{ \langle 0 | f_\lambda(x'_1) | v_2 l \rangle \langle v_2 l | \overline{f}_\mu(x_1) | 0 \rangle \}\, \Delta_{\mu\nu}(x_1 - x_2) \\ & \times \langle p_2 | f_\nu(x_2)\, D(x_2 - x_3)\, \overline{\psi}_p(x_3)\gamma_5\psi_p(x_3) | p_1 v_1 \rangle.\end{aligned}$$

Tous les opérateurs écrits dans cet article sont en représentation d'interaction. Nous introduisons maintenant les modifications suivantes au modèle isobarique classique :

A. Le propagateur d'une particule de spin 1 peut être scindé en deux termes :

$$\Delta_{\mu\nu} = \Delta^{(1)}_{\mu\nu} + \Delta^{(0)}_{\mu\nu},$$

où

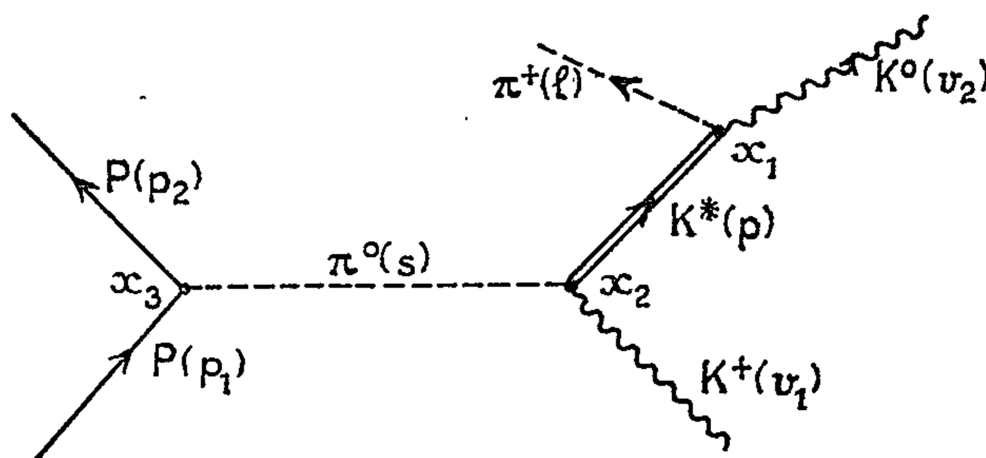
$$\mathcal{F}_r \Delta_{\mu\nu}^{(1)} = \frac{-i}{(2\pi)^4}\left(\delta_{\mu\nu} - \frac{p_\mu p_\nu}{p^2}\right)\frac{1}{p^2+m^{*2}} = \frac{-i}{(2\pi)^4} P_{\mu\nu}^{(1)} \Delta(p^2, m^*)$$

dont le premier ne contribue à la diffusion que dans l'état de spin 1 et le second dans l'état de spin 0.

Nous ne conservons que le premier qui vérifie :

$$(1) \qquad p_\mu \Delta_{\mu\nu}^{(1)} = 0, \qquad p_\nu \Delta_{\mu\nu}^{(1)} = 0.$$

Ceci nous assure que nous ne faisons pas intervenir pour représenter la résonance des contributions mal contrôlées, d'ondes de spin différent de celui de la résonance.



B. Nous retenons des termes d'ordre supérieur de la théorie de perturbation ceux qui ont pour effet :

B₁. d'introduire aux différents vertex repérés sur le graphe par les points x_i des facteurs de forme qui, dans l'espace des impulsions, sont :

Au point x_1 :	$F^{(1)}(p^2, -\mu^2)$	tel que	$F^{(1)}(-m^{*2}, -\mu^2) = 1$;
Au point x_2 :	$F^{(2)}(p^2, s^2)$		
Au point x_3 :	$F^{(2)}(s^2)$	tel que	$F^{(2)}(-\mu^2) = 1$;

B₂. de remplacer le propagateur $\Delta_{\mu\nu}^{(1)}$ du K^* par le propagateur habillé et renormalisé

$$\Delta'^{(1)}_{\mu\nu} = -\frac{i}{(2\pi)^4}\frac{P_{\mu\nu}^{(1)}\Delta}{1-\Pi^{\text{ren}}\Delta};$$

$$\Pi_{\sigma\lambda}^{\text{ren}} = \overline{\Pi}_{\sigma\lambda}^{\text{ren}} + i\Pi_{\sigma\lambda}^{1}$$

est la polarisation du vide renormalisée.

$\overline{\Pi}_{\sigma\lambda} = \text{Re}\,\Pi_{\sigma\lambda}$ se déduit de $\Pi_{\sigma\lambda}^1$ par une relation spectrale, mais étant $\sim (p^2+m^{*2})^2$ peut être négligé au voisinage de la résonance. $\Pi_{\sigma\lambda}^1$ qu'on peut calculer aisément par les règles de Feynman est aussi donné par la relation

$$(2) \qquad \Pi_{\sigma\lambda}^1(p) = \frac{1}{2}\langle 0 | \mathcal{F}_r \{f_\sigma, f_\lambda^\dagger\} | 0 \rangle.$$

Incluant les facteurs de vertex $F^{(1)}$ et ne conservant que les termes en $\delta_{\sigma\lambda}$, seuls à contribuer lorsqu'ils sont contractés aux propagateurs $\Delta^{1}_{\lambda\sigma}$, on a, en tenant compte des facteurs de spin isotopique,

$$\Pi^{1}_{\sigma\lambda} = \Pi^{1}\,\delta_{\sigma\lambda} = \frac{\lambda^2}{4\pi}\{F^{(1)}_{(p^2)}\}^2 \frac{|\vec{q}\,|^3}{2\sqrt{-p^2}}\,\delta_{\sigma\lambda},$$

$|\vec{q}\,|$ est l'impulsion du π dans le système du K^* au repos.

Finalement,

$$\mathcal{F}_r \Delta'^{(1)}_{\mu\nu} = \frac{-i}{(2\pi)^4}\{P^{(1)}_{\mu\nu}\Delta'\} = \frac{-i}{(2\pi)^4}\left(\delta_{\mu\nu} - \frac{p_\mu p_\nu}{p^2}\right)\frac{1}{p^2 + m^{*2} - iF^{(1)2}\dfrac{\lambda^2}{4\pi}\dfrac{|\vec{q}\,|^3}{2\sqrt{-p^2}}}.$$

2. *Section efficace différentielle.* — Nous allons faire apparaître une factorisation en calculant la section efficace différentielle $d\sigma_{K^+ + P \to K^0 + \pi^+ + P}/dW^2$, où W est l'énergie du système $\pi^+ p$ dans son centre de masse.

Pour cela nous effectuerons l'intégrale $\int d^3 p_2\, d^3 \nu_2\, d^3 l\, |\mathcal{M}|^2$, en sommant d'abord sur les états finaux pour lesquels les impulsions sont telles que

$$\vec{\nu}_2 + \vec{l} = \vec{p} \qquad \text{et} \qquad p^2 = \left(\vec{\nu}_2 + \vec{l}\right)^2 - (\nu_{02} + l_0)^2 = -W^2$$

(où $\vec{p}$ et W^2 sont supposés donnés), puis en sommant sur $\vec{p}$ et W^2. La première sommation n'a d'effet que sur l'expression dans l'accolade de $|\mathcal{M}|^2$, et l'on a, d'après (2),

$$\begin{aligned}&\int d^3\nu_2\, d^3 l\, dp_0\, \delta^3\left(\vec{\nu}_2 + \vec{l} - \vec{p}\right)\delta(p^2 + W^2)\,\delta(\nu_2^0 + l_0 - p_0)\,\theta(p_0)\\ &\qquad \times \{\langle 0|f_\nu(x'_1)|\nu_2 l\rangle\langle \nu_2 l|\bar{f}_\mu(x_1)|0\rangle\}\\ &\quad = \frac{2}{(2\pi)^4}\,\frac{1}{2\omega(|\vec{p}\,|, W)}\,\Pi^1_{\lambda\mu}(\vec{p}, \omega)\, e^{i\left(\vec{p}\left(\overrightarrow{x'_1 - x_1}\right) - \omega(|\vec{p}\,|, W)\,(x'_{01} - x_{01})\right)}.\end{aligned}$$

Dans l'espace des impulsions, on peut alors écrire ([6])

$$(3)\qquad d\sigma = \int d^3p\, dW^2\left[\sigma_{K^*}(\vec{p}, W)\right]_{\substack{\text{contact}\\ \text{stable}}}(T_{\text{échange}}(s^2))^2\,\frac{1}{3}\,\rho_{\text{res}}(W^2)\, I(W^2, s^2),$$

où

$$\sigma_{K^*}(p, W) = \int p_2 \frac{g^2}{4\pi}\frac{\lambda^2}{4\pi}\frac{1}{2}\frac{1}{E^2_{\text{tot}} m^2_{K^*}\omega(\vec{p}, W)}\frac{1}{|p_1|}$$
$$\delta(p_1 + \nu_1 - p - p_2)\,[M^2 - p_1 p_2]\,[W^2 m^2_K - (\nu_1 p)^2]$$

est, dans le système du centre de masse K^+, p, la section efficace de production d'un K^*, supposé stable, de masse W et d'impulsion $\vec{p}$ dans une réaction de contact, entièrement définie par la donnée du spin et de la parité des états échangés dans la réaction (ici $J = 0^-$, émis et absorbé dans $l = 1$)

$$\rho(W^2) \equiv \frac{1}{\pi}\,\frac{\Pi^1}{(W^2 - m^{*2})^2 + (\Pi^1)^2}$$

est la fonction spectrale du propagateur du K*; elle provient de ce que

$$\frac{1}{(2\pi)^3} P^{(1)}_{\sigma\nu} \rho(W^2) = \frac{2}{(2\pi)^4} P^{(1)}_{\sigma\nu} \mathrm{Im}\, \Delta'^{(1)} = 2 \times (2\pi)^4 \Delta'^{(1)*}_{\sigma\lambda} \Pi^1 \delta_{\lambda\mu} \Delta'^{(1)}_{\mu\nu}.$$

L'expression

$$T(s^2) = \frac{1}{(s^2 + \mu^2)} F^{(2)}(s^2)\, F^{(1)}(s^2, -m^{*2})$$

est déterminée par les fonctions de poids des vertex et du propagateur du pion, et, plus généralement, par une fonction de poids des divers états de ($J = 0^-$, émis et absorbé dans des états $l = 1$) : elle caractérise l'extension spatiale de l'interaction où est créé le K*.

Enfin, le facteur

$$I = \frac{F^{(1)}(-W^2, s^2)}{F^{(1)}(-m^{*2}, s^2)},$$

égal à l'unité pour $W^2 = m^{*2}$, peut servir à corriger la formule lorsqu'on veut l'appliquer dans un large domaine de W^2. La formule (3) n'est pas essentiellement différente des formules d'interaction dans l'état final [Watson ([5])] ou du modèle de noyau composé (N. Bohr). L'avantage de la méthode que nous venons d'exposer est qu'elle permet de ramener les calculs du modèle isobarique — qui pour le cas des spins élevés sont très laborieux à cause des traces compliquées — à des calculs de graphes simples de Feynman.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

([1]) G. Bordes, *Comptes rendus*, 257, 1963 (à paraître).

([2]) J.-M. Abillon, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1011.

([3]) Minami et coll., *Prog. theor. Physics*, 26, 1961, p. 356.

([4]) Jacob, Mahoux et Omnes, *A possible determination of the angular momentum of* K — II *resonance state* (non publié).

([5]) K. M. Watson, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1163.

([6]) Le facteur 1/3 dans l'expression (3) provient de ce qu'on n'observe dans l'expérience étudiée que les événements (K^0, π^+) de la désintégration du K*.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Électro-production de pions à la résonance* 3/2 *dans le modèle isobarique.* Note (*) de M. **Jean-Marie Abillon**, transmise par M. Francis Perrin.

A l'aide d'une méthode de factorisation, on calcule la section efficace inélastique électron-proton au voisinage de la résonance 3/2. L'étude des résultats expérimentaux permet de déterminer la structure de l'interaction $\gamma p p^*$ par sa constante de couplage ε_p et son facteur de forme.

Le processus que nous envisageons peut être schématisé par le diagramme suivant (*fig.* 1). Nous négligeons donc les termes de Born et leur interférence avec le terme de la résonance.

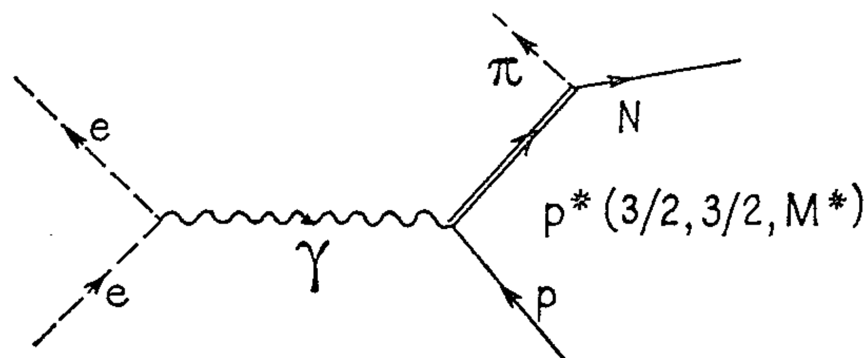


Fig. 1.

G. Bordes et B. Jouvet ([1]) ont montré que la section efficace différentielle pour un tel processus peut s'écrire

$$\frac{d\sigma}{dW^2} = \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{(W^2 - M^{*2})^2 + \eta^2} \sigma_{em},$$

où W est l'énergie du système (π-nucléon final) dans son système du centre de masse et σ_{em} la section efficace d'émission d'une « particule » de spin 3/2, de masse W. Dans le cas qui nous intéresse, σ_{em} correspond au diagramme suivant :

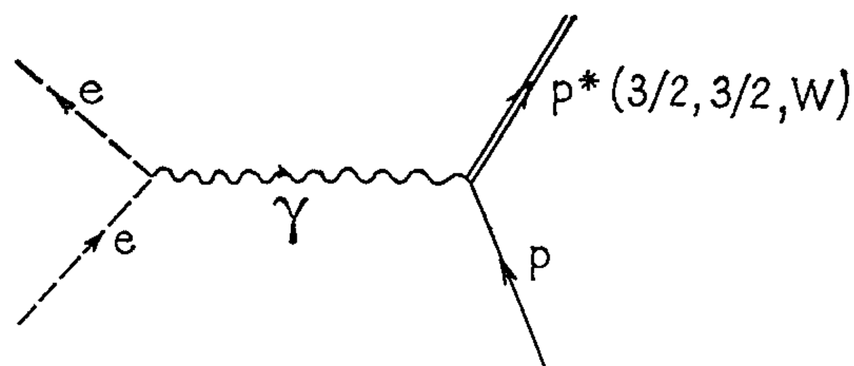


Fig. 2.

η est donné par la relation

$$\eta = \frac{G^2}{M^2} \frac{|\vec{k}|^3}{3W} (M^* M + WE),$$

où $\vec{k}$ est l'impulsion du π ou du nucléon final dans leur système du centre de masse, M la masse du nucléon et M* celle de la résonance

$$E = (k^2 + M^2)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{et} \qquad G^2 = 22 \quad (^2).$$

L'étude des résultats expérimentaux donnés par Panofsky et Allton [3], Ohlsen [4] et Hand [5] permet d'adopter pour M* la valeur : $M^* \approx 1215$ MeV.

Afin de pouvoir la comparer à ces données expérimentales, nous écrivons la section efficace différentielle d'électro-production dans le système du laboratoire

$$\frac{d^2\sigma}{d\mathrm{E}(s_2)\,d\Omega_e} = \frac{2}{3}\,\frac{e^2\,\varepsilon_p^2}{(2\pi)^3}\,\frac{\mathrm{E}(s_2)}{\mathrm{M}^3\mathrm{E}(s_1)}\,\frac{1}{\underline{q}^4},$$

$$\frac{\eta}{(\mathrm{W}^2-\mathrm{M}^{*2})^2+\eta^2}\,\mathrm{H}(\underline{s}_1, \underline{p}_1, \underline{s}_2, \underline{t}, \underline{q}),$$

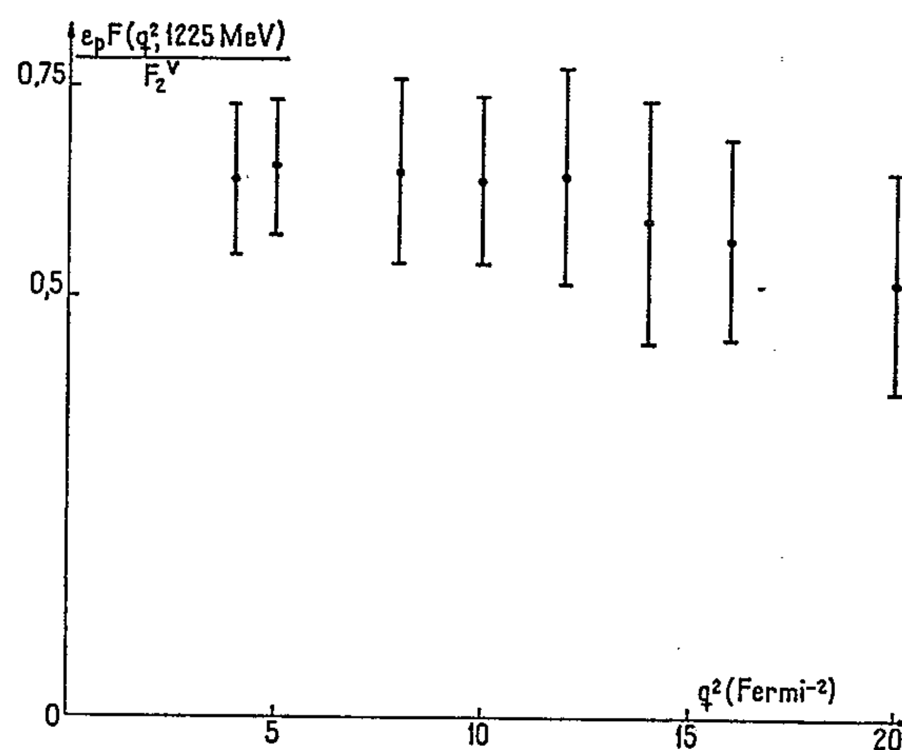


Fig. 3.

où $\underline{s}_1$, $\underline{s}_2$, $\underline{p}_1$, $\underline{t}$ et $\underline{q}$ sont les quadri-impulsions respectives de l'électron initial, de l'électron diffusé, du proton initial, du p^* et du photon échangé.

La fonction H prend la forme

$$\begin{aligned}\mathrm{H}(\underline{s}_1, \underline{p}_1, \underline{s}_2, \underline{t}, \underline{q}) &= 2((\underline{p}_1\cdot\underline{t})+\mathrm{MW})\cdot[(\underline{q}\cdot\underline{s}_1)^2+\underline{q}^2(\underline{s}_1\cdot\underline{s}_2)]\\ &-\frac{2(\underline{p}_1\cdot\underline{t})}{\mathrm{W}^2}[(\underline{q}\cdot\underline{t})^2 m_e^2+\underline{q}^2(\underline{t}\cdot\underline{s}_1)(\underline{t}\cdot\underline{s}_2)]\\ &-2(\underline{q}\cdot\underline{t})(\underline{p}_1\cdot\underline{q})[(\underline{q}\cdot\underline{s}_1)+(\underline{s}_1\cdot\underline{s}_2)]\\ &-\frac{1}{2}\underline{q}^2\left[2(\underline{q}\cdot\underline{t})\left\{(\underline{p}_1\cdot\underline{q})+\frac{(\underline{q}\cdot\underline{t})}{\mathrm{W}^2}(\underline{p}_1\cdot\underline{t})\right\}-\underline{q}^2((\underline{p}_1\cdot\underline{t})+3\,\mathrm{MW})\right],\end{aligned}$$

où la métrique utilisée est telle que $\underline{s}_1^2 = \underline{s}_2^2 = m_e^2$. L'hamiltonien décrivant l'interaction au vertex γpp^* et le propagateur du p^* ont été donnés précédemment [6]. Le projecteur du p^* utilisé dans le calcul de σ_{em} s'en déduit facilement.

La section efficace ainsi calculée doit encore être multipliée par le facteur de forme du vertex γpp^*, $\mathrm{F}^2(\underline{q}^2, \mathrm{W}^2)$ tel que $\mathrm{F}(0, \mathrm{M}^{*2}) = 1$. Nous donnons figure 3 le rapport $(\varepsilon_p\,\mathrm{F}(\underline{q}^2, 1225\ \mathrm{MeV})/\mathrm{F}_2^v)$, où F_2^v est le facteur de forme

« magnétique iso-vectoriel » des nucléons, normé à 1, et cela pour des transferts d'impulsion au carré atteignant 20 Fermi^{-2}. L'aspect approximativement constant de ce rapport suggère de prendre, pour approcher les résultats obtenus pour $F(\underline{q}^2, 1225\ \text{MeV})$, une forme analytique analogue à celle de F''_2, c'est-à-dire une contribution due essentiellement au méson ρ plus un terme de cœur.

Dans l'hypothèse du « cœur dur » [7], nous avons obtenu un bon accord en prenant pour le facteur de forme

$$F(\underline{q}^2, 1225\ \text{MeV}) = -0{,}46 + \frac{1{,}46}{1 + \dfrac{\underline{q}^2}{14{,}5}},$$

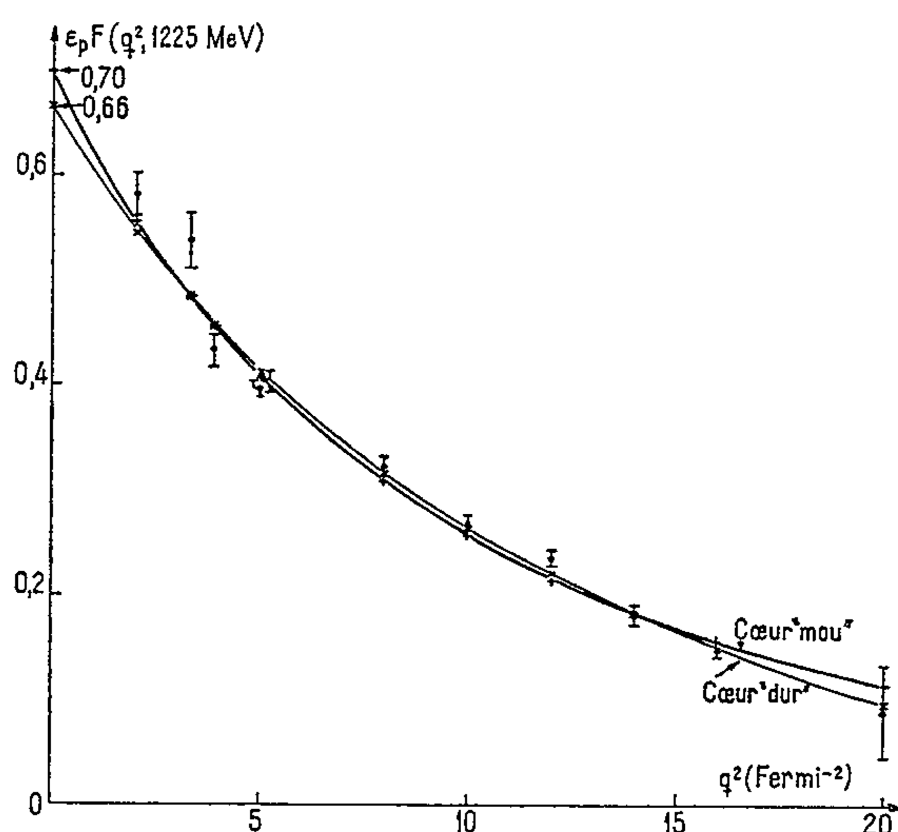


Fig. 4.

où $\underline{q}^2$ s'exprime en Fermi^{-2}, et pour la constante de couplage

$$\varepsilon_p \approx 0{,}66.$$

Dans l'hypothèse du « cœur mou » [8], nous obtenons un aussi bon accord que le précédent (*fig.* 4), avec le choix

$$F(\underline{q}^2, 1225\ \text{MeV}) = \frac{2{,}1}{1 + \dfrac{\underline{q}^2}{14{,}5}} - \frac{1{,}1}{1 + \dfrac{\underline{q}^2}{38}}$$

tandis que

$$\varepsilon_p \simeq 0{,}70 \quad (^9).$$

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) G. Bordes et B. Jouvet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1007.

(2) G. Bordes, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 612.

(3) W. Panofsky et E. Allton, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 1155.

(4) G. Ohlsen, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 584.

(5) L. N. Hand, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 1834.

(6) J.-M. Abillon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3605. La valeur de la constante de couplage donnée dans cet article doit être multipliée par $\sqrt{4\pi}$. Nous devons signaler que la méthode exposée dans l'article cité en référence (1) permet un calcul plus simple et beaucoup plus rapide et conduit à des résultats en excellent accord avec ceux trouvés en calculant directement tout le graphe donné figure 1.

(7) C. de Vries, R. Hofstadter et R. Hermann, *Phys. Rev. Lett.*, 8, 1962, p. 381.

(8) L. N. Hand, D. G. Miller et R. Wilson, *Rev. Mod. Phys.*, 35, 1963, p. 335.

(9) Cette valeur est en bon accord avec la constante C_2 de Gourdin et Salin (*Nuovo Cimento*, 27, 1963, p. 193) pour la photo-production : ces auteurs donnent $C_2 = 0,37$, alors que la valeur calculée à partir de ε_p est de 0,35.

THERMODYNAMIQUE. — *Effet de la température de la charge et du mouvement d'air organisé sur la combustion des mélanges pauvres dans les moteurs à allumage par compression.* Note (*) de MM. **Rostislav Vichnievsky** et **Pierre Marceau**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le mouvement d'air peut être organisé grâce à la conception de la chambre de combustion même du moteur et également par l'adjonction de dispositifs directionnels à l'intérieur des systèmes d'admission.

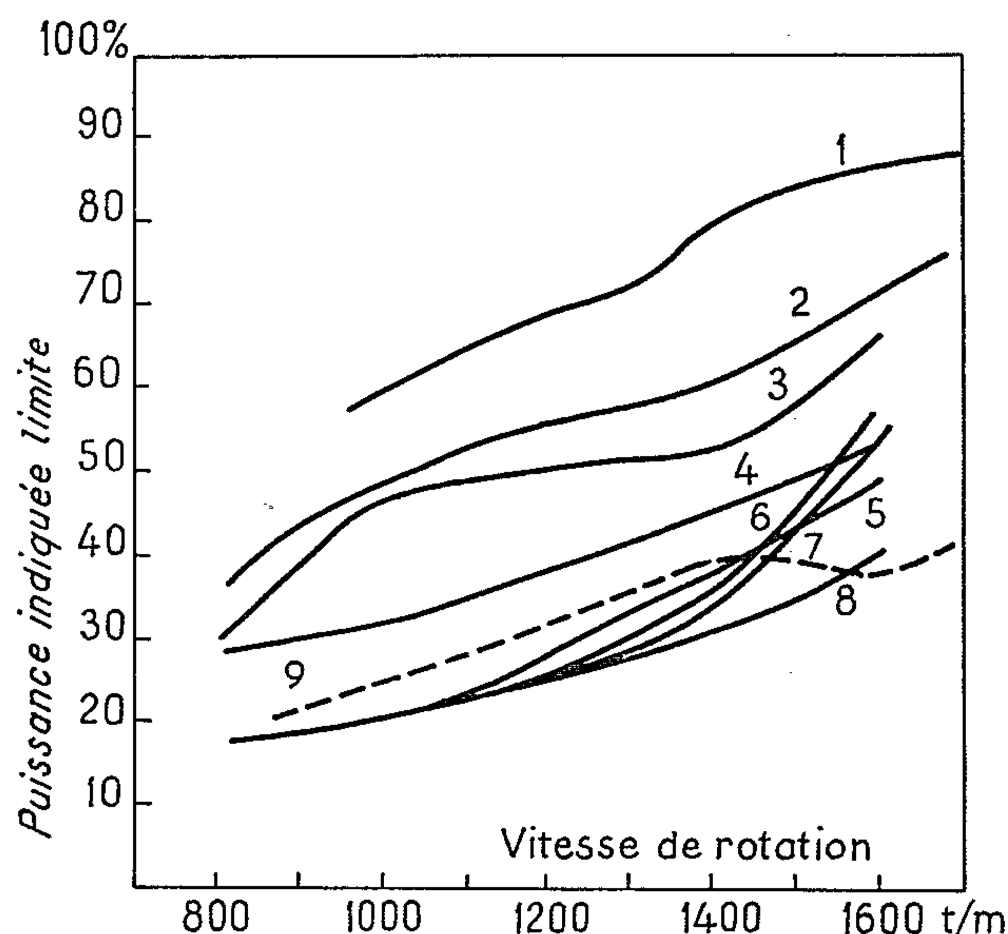
Dans un moteur dépourvu de dispositifs directionnels d'admission, lors de l'alimentation en combustible léger il faut ramener la phase de combustion au voisinage du point mort haut pour profiter du mouvement créé par le passage de l'air, de la chambre de combustion dans l'espace situé au-dessus du piston. Ceci conduit à agir sur le délai d'inflammation en réalisant plus tôt l'introduction du combustible, en réduisant l'effet de refroidissement des pistons par l'huile de graissage et surtout en agissant sur la température de l'air d'admission. La pression d'admission a un effet relativement faible sur le délai d'inflammation dans les limites de pressions existant en fin de compression dans le moteur (variation de 1° pour une variation de 10 kg/cm²). La pression d'admission de l'air agit d'une manière plus importante sur la phase de combustion par l'augmentation de la vitesse d'entrée d'air dans le cylindre.

L'accroissement de la température de la charge peut donc être obtenu, soit en réchauffant l'air à l'admission, soit en maintenant la température de l'huile de graissage à un niveau suffisamment élevé. Les courbes de puissance indiquée limite, obtenues sur un moteur à allumage par compression au rapport de compression volumique 17, caractérisent la marche du moteur alimenté en essence d'indice d'octane 90 additionnée de 5 % d'huile de graissage. La courbe 2 correspond aux conditions de fonctionnement normales du moteur, l'huile de graissage étant à la température de 40°C. La courbe 2 est relative aux conditions de fonctionnement où la température de l'huile a été maintenue à 80°C. Enfin la courbe 4 se rapporte au fonctionnement du moteur où l'air d'admission avait une température décroissante de 100 à 70°C dans le domaine des vitesses comprises entre 800 et 1600 t/mn, tandis que la température de l'huile de graissage était de 80°C. Le fait de maintenir l'huile de graissage à 80°C permet d'abaisser de 72 à 65 % la puissance limite au régime de 1600 t/mn. Le maintien de la température d'huile à 80°C et le réchauffage de l'air d'admission à 70°C conduisent à ce régime à une puissance indiquée limite de 55 %.

La suralimentation permet de conjuguer l'effet de la température et de la pression. En ramenant la température de l'huile de graissage aux conditions normales, c'est-à-dire à 40°C et en alimentant le moteur avec de

l'air à la pression absolue de 1,5 kg/cm^2 et à la température de 70°C on peut obtenir sensiblement la même puissance indiquée limite de 52 % (courbe 5). Cela n'est possible qu'en augmentant l'avance à l'injection dont la valeur devient incompatible avec la marche à pleine puissance.

Un effet notablement plus marqué peut être obtenu en équipant le moteur de soupapes à déflecteurs convenablement orientés. Les courbes 6, 7 et 8 sont relatives à l'alimentation du moteur en air à la pression de 1,5 kg/cm^2 et à la température de 70°, les soupapes étant pourvues de déflecteurs. Seule l'orientation du déflecteur correspondant à la courbe 8



Puissance indiquée limite en fonction de la vitesse de rotation du moteur.

1, essence I. O.-90 (huile de graissage, t = 40°C);
2, essence I. O.-90 + 5 % huile (huile de graissage, t = 40°C);
3, essence I. O.-90 + 5 % huile (huile de graissage, t = 80°C);
4, essence I. O.-90 + 5 % huile (huile de graissage, t = 80°C), air admis à la température comprise entre 100 et 70°C;
5, essence I. O.-90 + 5 % huile (huile de graissage, t = 40°C), air admis à la température de 70°C et pression de 1,5 kg/cm^2, soupapes normales;
6, 7 et 8, essence I. O.-90 + 5 % huile (huile de graissage, t = 40°C), air admis à la pression de 15 kg/cm^2 et à la température de 70°C, soupapes à déflecteurs avec différentes orientations.
9, gas-oil, température huile de graissage, t = 40°C.

présente un réel avantage, la puissance indiquée limite ayant pu être ramenée à la valeur de 42 %, au régime de 1600 t/mn. L'avance à l'injection dans ce cas étant la même pour la pleine puissance et pour la puissance limite.

Le réchauffage de l'air réduit le délai d'inflammation tandis que le déflecteur convenablement orienté assure une combustion plus rapide. Les déflecteurs ont une action particulièrement marquée aux régimes de rotation du moteur supérieurs à 1200 t/mn.

La courbe de la puissance limite lors du fonctionnement au gas-oil correspond à la richesse globale de 0,20. Elle descend à 0,16 sur le moteur suralimenté fonctionnant avec un combustible léger. Les valeurs ainsi trouvées sont très éloignées de la richesse limite d'inflammation qui est voisine de 0,6.

Ces expériences semblent prouver que le mouvement d'air réalisé par les soupapes à déflecteurs a un faible effet sur l'homogénéisation du mélange et qu'il intervient surtout par le déplacement des foyers enflammés à travers toute la chambre à une vitesse suffisante pour que la durée de combustion des volumes élémentaires soit supérieure au temps nécessaire pour rencontrer un volume où les conditions d'inflammation soient réalisées. En outre, les expériences sur les courbes de puissance indiquée limite peuvent conduire à une méthode d'évaluation indirecte du mouvement d'air dans le moteur à allumage par compression qui est difficile à mettre en évidence par des méthodes classiques.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

ACOUSTIQUE. — *Description et construction d'une sonde thermoélectrique pour la mesure de l'intensité acoustique dans l'eau.* Note (*) de Mme **Geneviève Morand**, MM. **Maurice Meton** et **Gérard Lejeune**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a tendance actuellement pour mesurer des champs ultra-acoustiques à employer des sondes aussi ponctuelles que possible. Les informations recueillies point par point doivent en effet permettre le tracé de cartes précises faisant apparaître au mieux les détails de la structure du champ étudié.

Ces informations se rapportent, suivant la nature de la sonde utilisée, soit à la pression acoustique, soit à la vitesse acoustique, soit enfin, directement, à l'intensité acoustique produit de la pression acoustique par la vitesse acoustique au point considéré.

Les sondes sensibles à la pression acoustique transforment pratiquement sans inertie les tensions mécaniques en tensions électriques. Cette absence d'inertie jointe au fait que la technique permet actuellement la construction d'éléments sensibles de très petites dimensions [0,2 mm de diamètre pour la sonde de Romanenko ([1]), expliquent le regain de faveur de ce type d'instruments ([2]) ([3])].

Les sondes sensibles à la vitesse acoustique ne sont généralement pas destinées à effectuer des mesures ponctuelles dans des champs quelconques d'ondes ultrasonores au sein de liquides. L'emploi de détecteurs fonctionnant sur le principe de la méthode dite « du fil chaud », décrite en particulier par Richardson ([4]) peut cependant se concevoir.

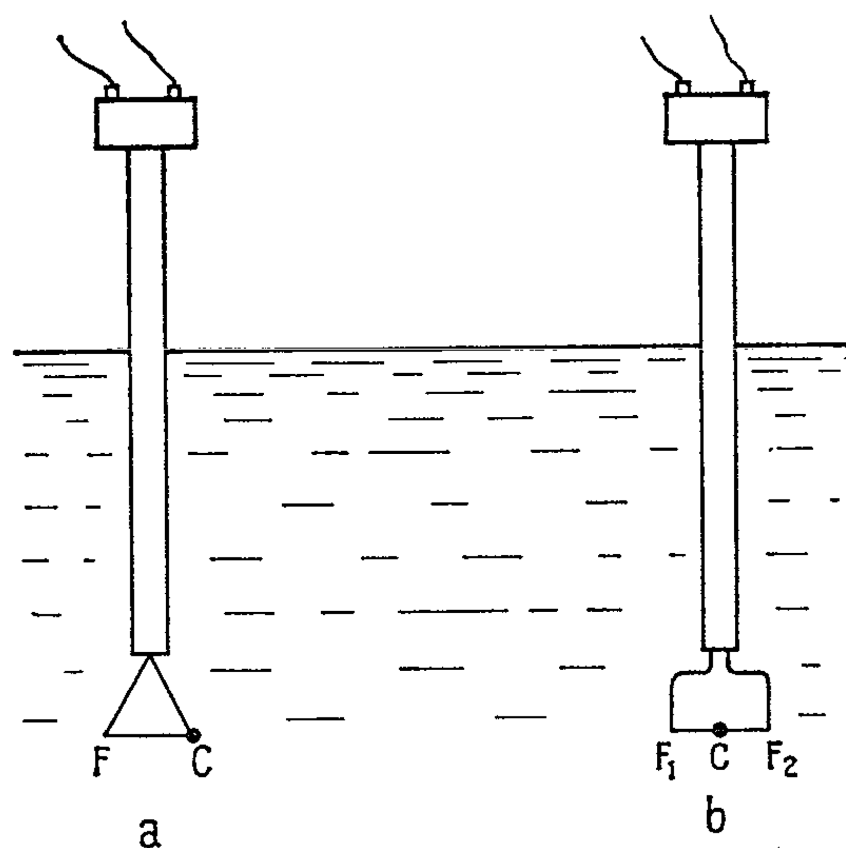
Les sondes directement sensibles à l'intensité acoustique sont des sondes thermiques absorbantes : un corps absorbant de petites dimensions enrobe une soudure ponctuelle d'un thermocouple, ou une thermistance miniature. Ce corps absorbant prélève dans l'espace qui l'environne une petite quantité d'énergie acoustique qu'il transforme irréversiblement en énergie calorifique qu'il laisse ensuite échapper au travers de sa surface. L'élévation locale de température qui est mesurée est directement fonction de l'intensité acoustique efficace moyenne au voisinage de la sonde.

Ce type de sonde permet effectivement des mesures de densité d'énergie au sein de liquides contenus dans des récipients de forme quelconque, ayant des parois plus ou moins réfléchissantes.

Les montages de Pinoir ([5]) et Pahud ([6]) d'une part, celui de Labartkava [décrit dans un ouvrage de Goldman ([7])] d'autre part, sont tels que, en première approximation. la réponse de la sonde soit indépendante des fluctuations de température du milieu ambiant dans lequel se propagent des ondes. Dans le premier cas (Pinoir et Pahud), la soudure froide, nue

du thermocouple est placée au voisinage immédiat de la soudure chaude enrobée; dans le deuxième cas (Labartkava) deux thermistances identiques sont utilisées, l'une nue, l'autre enrobée.

Les sondes que nous avons réalisées et que nous utilisons (*fig.* 1 *b*) sont d'un type assez semblable à celles de Pinoir ou Pahud (*fig.* 1 *a*). Les deux soudures froides F_1, F_2 placées de part et d'autre de la soudure chaude enrobée C rendent la construction de la sonde assez facile et donnent à l'ensemble une robustesse remarquable malgré l'emploi de fils de cuivre et de constantan d'un diamètre compris entre 5 et 15/1000 de millimètre. La soudure cuivre-constantan se fait avec un apport d'étain minime entre deux fils bout à bout, dans le champ d'une loupe binoculaire par exemple.



La sphérule absorbante dont le diamètre peut à volonté être choisi entre 1 et 5 mm est obtenue par durcissement d'une résine époxy déposée exactement sur la soudure. Pendant toute cette opération qui dure plusieurs heures à la température ambiante, le fil support cuivre-constantan, tendu horizontalement est animé d'un mouvement de rotation axial uniforme de vitesse convenable. La méthode a le gros avantage de donner une sphérule presque parfaitement sphérique, ayant une surface tendue, brillante, imperméable quelle que soit la porosité du matériau utilisé.

La distance entre les deux soudures froides F_1 F_2 est comprise entre 5 et 10 mm. Deux conducteurs rigides sont soudés l'un au fil de cuivre (F_1) l'autre au fil de constantan (F_2); ces conducteurs sont identiques, ils peuvent être vernis ou émaillés; ils maintiennent et protègent la sphérule placée sur le prolongement et dans l'axe d'un tube en acier inoxydable ou en laiton qui fixe la partie sensible de la sonde et permet son maniement.

Les sondes ainsi construites ont permis d'effectuer, après étalonnage, des mesures d'intensité acoustique au sein de l'eau dans un domaine compris entre 0 et 100 W/cm² environ.

L'étalonnage de ces sondes fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) E. V. ROMANENKO, *Soviet Phys. Acoustics*, 3, 1957, p. 364.
(2) K. NEGISHI, *J. Phys. Sc. Japan*, 16, n° 7, 1961, p. 1450-1465.
(3) N. SEEGARD et J. POULIQUEN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1187.
(4) E. G. RICHARDSON, *Ultrasonic Physics*. Elsevier, 2e éd., p. 38 à 41.
(5) R. PINOIR, *J. Chim. Phys.*, n° 10, 1947, p. 254.
(6) PAHUD, *Acustica Suisse* n° 1, 1954, p. 205 à 207.
(7) R. GOLDMAN, *Ultrasonic Technology*, Reinhold Publishing, p. 280-281.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

ÉLECTRONIQUE. — *Discriminateur hyperfréquence à large bande pour la stabilisation des générateurs microondes.* Note (*) de MM. **Yves Garault** et **Louis Wartski**, présentée par M. Louis de Broglie.

En utilisant la variation, en fonction de la fréquence, du régime d'ondes stationnaires en avant d'une cavité, G. Pircher [1] a réalisé un discriminateur de fréquence du type continu en plaçant deux montages détecteurs à $\lambda_g/8$ et $3\lambda_g/8$ du plan de référence de la cavité. Sur le même principe, nous allons voir qu'en modulant en amplitude l'onde U. H. F. à une moyenne fréquence de pulsation Ω, on peut obtenir un discriminateur du type moyenne fréquence avec tous les avantages qui en découlent lors de son utilisation dans un montage stabilisateur de la fréquence d'oscillation d'un générateur microondes. L'utilisation d'éléments coaxiaux à très large bande conduit à un discriminateur dont la gamme d'utilisation n'est limitée que par la cavité de référence.

Soit une ligne coaxiale fermée sur une cavité résonnante. En prenant l'origine des z au niveau du modulateur et le sens des z positifs vers la cavité, nous désignerons par L_i la distance du modulateur à un point de la ligne, l_i la distance d'un tel point au plan de référence de la cavité, $D = L_i + l_i$ la distance du modulateur au plan de référence de la cavité. L'onde U. H. F. modulée incidente s'écrit

$$E = E_0\left[1 + m\cos\Omega\left(t - \frac{z}{c}\right)\right]\exp j\omega\left(t - \frac{z}{c}\right),$$

soit

$$E = E_0\exp j(\omega t - \beta z) + \frac{m}{2}E_0\exp j(\omega^+ t - \beta^+ z) + \frac{m}{2}E_0\exp j(\omega^- t - \beta^- z),$$

où

$$\omega^{\pm} = \omega \pm \Omega \qquad \text{et} \qquad \beta^{\pm} = \frac{\omega^{\pm}}{c}.$$

En prenant une moyenne fréquence Ω suffisamment élevée pour que la cavité se comporte comme un court-circuit vis-à-vis des bandes latérales, l'onde stationnaire en $z = L_i$ vaut

$$E_i = E_0(1 + r_0\exp - 2j\beta l_i)\exp j(\omega t - \beta L_i) + \frac{mE_0}{2}(1 - \exp - 2j\beta^+ l_i)\exp j(\omega^+ t - \beta^+ L_i)$$
$$+ m\frac{E_0}{2}(1 - \exp - 2j\beta^- l_i)\exp j(\omega^- t - \beta^- L_i),$$

avec $r_0 = |r_0|\exp j\theta$, coefficient de réflexion de la cavité dans son plan de référence. A l'aide d'une sonde électrique suivie d'un détecteur quadra-

tique, nous pouvons prélever une tension proportionnelle à la valeur moyenne du carré du champ électrique : $v_i = K_i (E_i E_i^*/2)$.

Un circuit sélectif branché à la sortie du discriminateur permet de ne recueillir que les termes de pulsation Ω qui s'écrivent, lorsque le terme $\Omega l_i/c$ est petit :

$$V_i(\Omega t) = K_i m [1 + |r_0| \cos(2\beta l_i - \theta) - \cos 2\beta l_i - |r_0| \cos \theta] \cos\left(\Omega t - \frac{\Omega D}{c}\right).$$

En plaçant deux montages détecteurs identiques et de polarités opposées à des distances L_1 et L_2, et en prélevant à l'aide d'un montage potentiométrique la demi-somme des tensions V_1 et V_2, on observe que l'amplitude du signal résultant est proportionnelle à $|r_0| \sin \theta$, moyennant que

$$(1) \qquad \beta(l_1 + l_2) = k\pi.$$

Le signal aura une amplitude maximale si

$$(2) \qquad \beta(l_2 - l_1) = (2k' + 1)\frac{\pi}{2},$$

d'où, en définitive,

$$l_1 = \frac{\lambda}{8} + n\frac{\lambda}{4} \qquad \text{et} \qquad l_2 = \frac{3\lambda}{8} + n\frac{\lambda}{4} + p\frac{\lambda}{2}.$$

Afin de donner une interprétation des résultats sur le diagramme de Smith (*fig.* 1), remarquons que la tension U. H. F. en tout point de la ligne peut s'écrire

$$v_i = A_i \cos(\omega t + \Phi_{1i}) + B_i \cos(\omega^+ t + \Phi_{2i}) + C_i \cos(\omega^- t + \Phi_{3i}).$$

La condition $\Omega l_i/c$ petit signifie physiquement que les bandes latérales ont sensiblement la même amplitude, et la tension recueillie en un point est alors de la forme

$$V_i(\Omega t) = 2 K_i A_i B_i \cos\left(\Phi_{1i} - \frac{\Phi_{2i} + \Phi_{3i}}{2}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{\Phi_{2i} - \Phi_{3i}}{2}\right),$$

A_i, amplitude de la porteuse, est représenté par le module du vecteur $\overrightarrow{OM'_i}$ obtenu en ajoutant le vecteur onde incidente $\overrightarrow{OA}$ au vecteur onde réfléchie $\overrightarrow{OM_i}$ (M_i est le point courant sur le cercle Γ_i représentant l'admittance de la cavité dans le plan d'abscisse L_i; M'_i s'en déduit donc par une translation de module 1 parallèlement à Ox qui transforme le cercle Γ_i en un cercle Γ'_i). L'amplitude commune des bandes latérales est $B_i \neq m E_0 \sin \beta l_i$. Φ_{1i} est le déphasage de la tension U. H. F. de pulsation ω par rapport à la tension incidente dans le plan du modulateur. On a donc $\Phi_{1i} = \varphi_{1i} - \beta L_i$

où φ_{1i} est le déphasage dans le plan d'abscisse L_i. Dans ce plan, le déphasage des bandes latérales est

$$\Phi_{2i} = \frac{\pi}{2} - \beta^{+} D \qquad \text{et} \quad \Phi_{3i} = \frac{\pi}{2} - \beta^{-} D.$$

$(\Phi_{2i} + \Phi_{3i})/2$ représente l'angle de phase du vecteur de référence des bandes latérales [2]. Il a pour valeur $(\pi/2) - \beta D$, et est indépendant du point considéré.

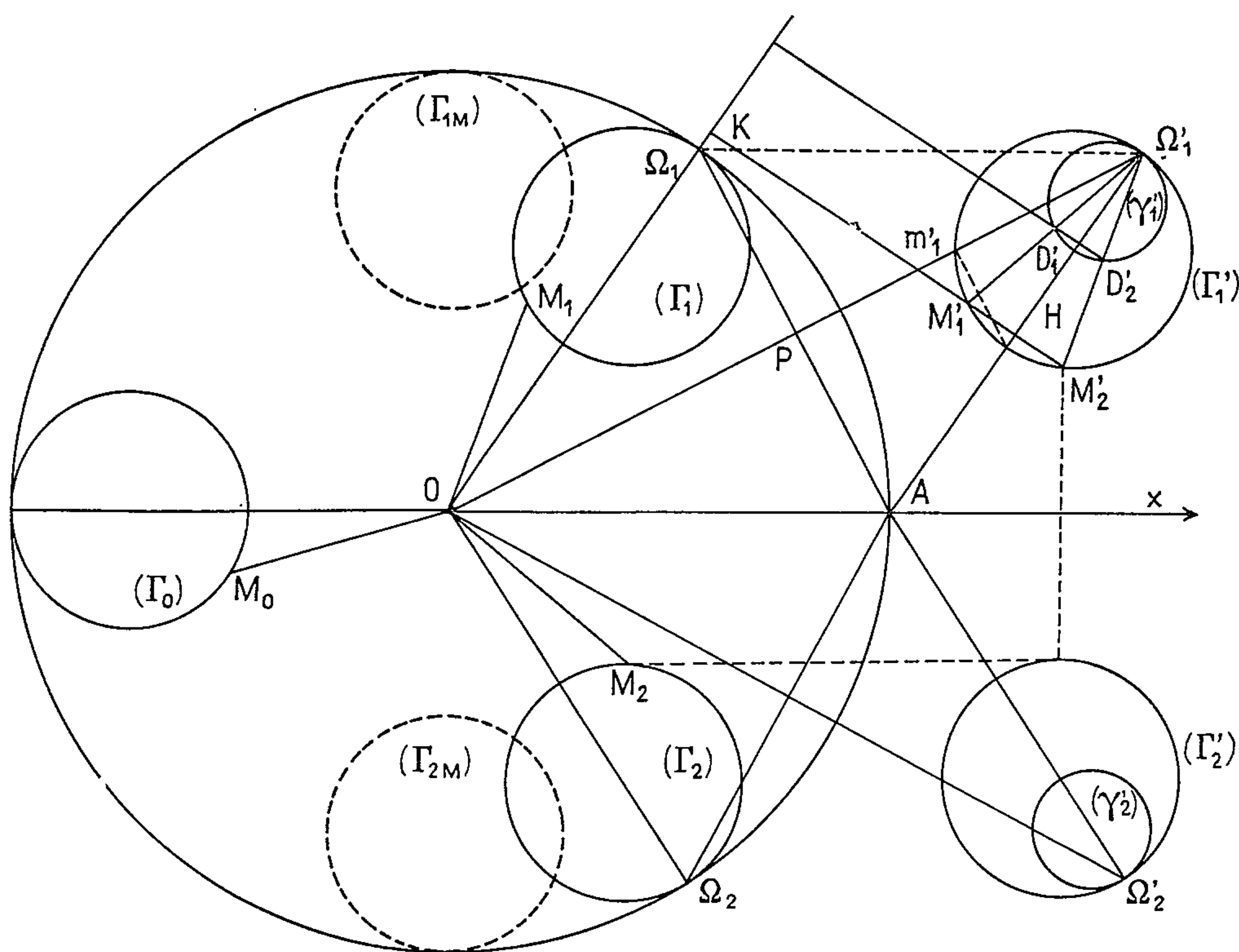


Fig. 1.

$(\Phi_{2i} - \Phi_{3i})/2$ est un déphasage constant de la tension M. F. qui a pour valeur $\Omega D/c$. L'amplitude de cette tension M. F. recueillie en un point de la ligne est donc

$$V_i = 2 m K_i E_0 \cos\left(\frac{\pi}{2} - \beta l_i\right) A_i \cos\left(\frac{\pi}{2} - \beta l_i - \varphi_{1i}\right).$$

$E_0 \cos[(\pi/2) - \beta l_i]$ et $A_i \cos(\pi/2 - \beta l_i - \varphi_{1i})$ représentent respectivement les projections des vecteurs $\overrightarrow{OA}$ et $\overrightarrow{OM'_i}$ sur la bissectrice de l'angle $(Ox, O\Omega i)$. On a donc, à la résonance : $V_i = 2 m K_i \, OP \times O m'_i$. La puissance U. H. F. prélevée par chaque cristal est proportionnelle à la puissance géométrique du point O par rapport au cercle Γ'_i correspondant.

La différence des puissances (O, Γ'_1) et (O, Γ'_2) sera nulle si les cercles Γ_1 et Γ_2 sont symétriques par rapport à Ox, ce qui redonne la condition (1).

En dehors de la résonance, il faut considérer la puissance du point O par rapport à deux nouveaux cercles égaux, de diamètre $\Omega'_1 M'_1$ et $\Omega'_2 M'_2$. Le lieu des centres de ces cercles sont les cercles γ'_1 et γ'_2. On a alors

$$\frac{V_1+V_2}{2}=\frac{mK}{2}(OD_1'^2-OD_2'^2)=mKD'_1D'_2\times HK$$

$$\frac{V_1+V_2}{2}=mK\,|r_0|\sin\theta \qquad \text{si} \quad HK=1$$

ce qui correspond à la condition (2) (cercles en Γ_{1M} et Γ_{2M}).

Ce calcul a été fait en supposant les conductances de sondes égales et suffisamment petites pour ne pas perturber le régime d'ondes stationnaires en avant de la cavité.

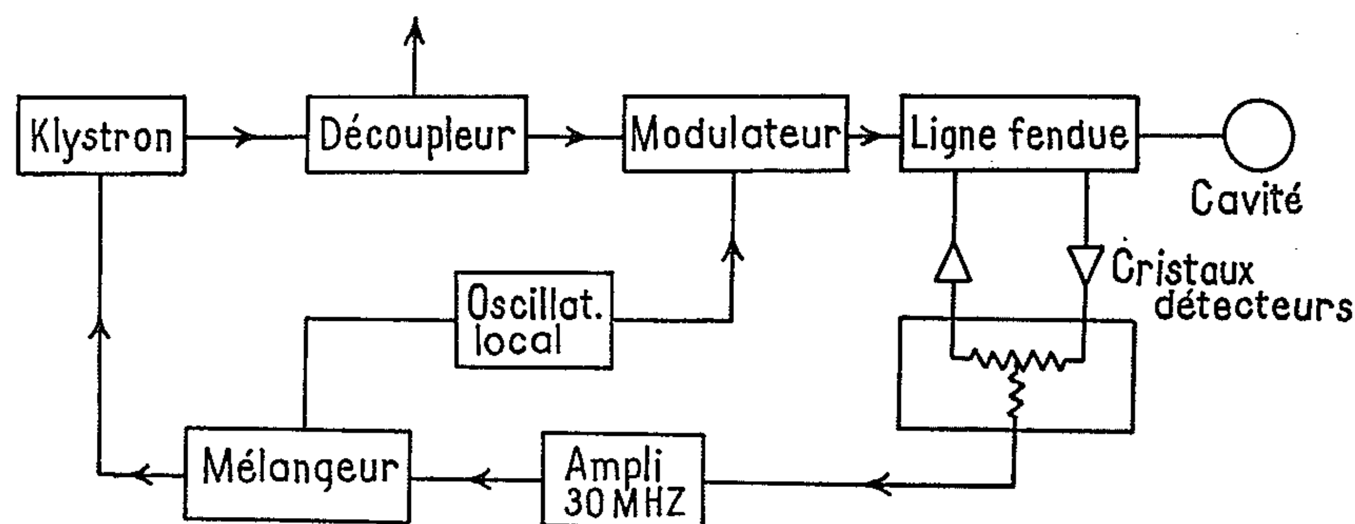


Fig. 2.

Sur ce principe, nous avons réalisé un montage stabilisateur moyenne fréquence en utilisant les mêmes éléments électroniques que ceux du montage de Pound (*fig.* 2). En utilisant une cavité ayant un coefficient de surtension en charge de 10 000, nous avons mesuré un facteur de stabilisation de l'ordre de 200 avec un klystron dont la pente de la caractéristique fréquence-tension réflecteur était de 0,15 MHz/V. L'efficacité intrinsèque du discriminateur est donc d'environ 1340 V/MHz. Nous avons utilisé ce montage pour mesurer directement les glissements de fréquence de résonance d'une cavité cylindrique à iris lorsque celle-ci est perturbée par un obstacle diélectrique se déplaçant le long de son axe, dans le but de déterminer la répartition du champ électrique, et nous avons pu mesurer des variations relatives de fréquence inférieures à 10^{-6}, aux environs de 3 000 MHz.

Dans les expériences de résonance magnétique, ce montage pourrait être utilisé comme spectrographe à dispersion ([3]) en plaçant dans la cavité de référence un échantillon paramagnétique.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

([1]) G. Pircher, *Onde électrique*, 31, n° 288, mars 1951.
([2]) C. H. M. Turner, *Proc. I. E. E.*, 101, 1954, p. IV-61.
([3]) J. Hervé, *Ann. Phys.*, 1960, p. 321.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

ÉLECTRONIQUE. — *Influence de la pression de césium sur le fonctionnement d'un convertisseur thermoélectronique à plasma.* Note (*) de MM. **Olivier Cahen**, **Eugène Dieulesaint** et **Philippe Defranould**, transmise par M. Francis Perrin.

L'étude de l'influence de la pression de césium sur le comportement d'un convertisseur nous a permis de mettre en évidence trois régimes de fonctionnement :
1° régime à basse pression de césium, sans choc;
2° régime à haute pression de césium, avec création d'un plasma;
3° régime à « décharge ».

Les expériences ont été effectuées sur le convertisseur thermoélectronique chauffé par bombardement électronique qui a été décrit dans une Note précédente ([1]). La puissance fournie au convertisseur est maintenue constante au cours d'une expérience (500 W environ); la température d'anode (600°C) est également constante, tandis que la température du réservoir de césium, liée à la pression, est considérée comme le paramètre principal : elle est régulée à $\pm$ 2°C. La figure 1 montre un réseau complet de caractéristiques; trois exemples particulièrement représentatifs sont reproduits sur la figure 2; chacun correspond à un des régimes de fonctionnement que nous allons décrire ([2]).

— Lorsque la température T_{Cs} du césium est inférieure à 200°C environ, les libres parcours moyens des ions λ_i et des électrons λ_e sont grands devant la distance cathode-anode ($d = 0{,}3$ mm) car la densité des atomes de césium est alors faible. Par exemple pour $T_{Cs} = 110$°C, $P_{Cs} = 10^{-3}$ mm de mercure, on trouve

$$\lambda_i = 20 \text{ mm}, \qquad \lambda_e = 10 \text{ mm};$$

λ_i est déduit des mesures de sections de chocs élastiques de césium ([3]) et λ_e des travaux de Brode ([4]) sur la diffusion des électrons lents dans la vapeur de césium. Dans ce cas, on constate expérimentalement qu'on obtient rapidement le courant de saturation. Pour interpréter ce fait nous admettons que les ions Cs^+, les électrons et les atomes neutres de césium constituent un gaz de particules libres sans choc (*fig.* 3 *a*). L'étude théorique, conduite à partir de l'équation de Poisson, en supposant une distribution maxwellienne des vitesses à l'émission, permet de calculer une caractéristique ayant l'allure de celle représentée sur la figure 2 pour $T_{Cs} = 110$°C ([5]). Cette caractéristique $I = f(V_s)$ est semblable à celle d'une diode, à la différence près, que la présence d'ions diminuant la charge d'espace, le courant de saturation est plus vite atteint. La croissance du courant de saturation

avec T_{Cs}, visible sur la figure 1, s'explique par le fait que le travail de sortie Φ_e de la cathode diminue avec T_{Cs}, le recouvrement de la cathode par le césium augmentant avec T_{Cs}.

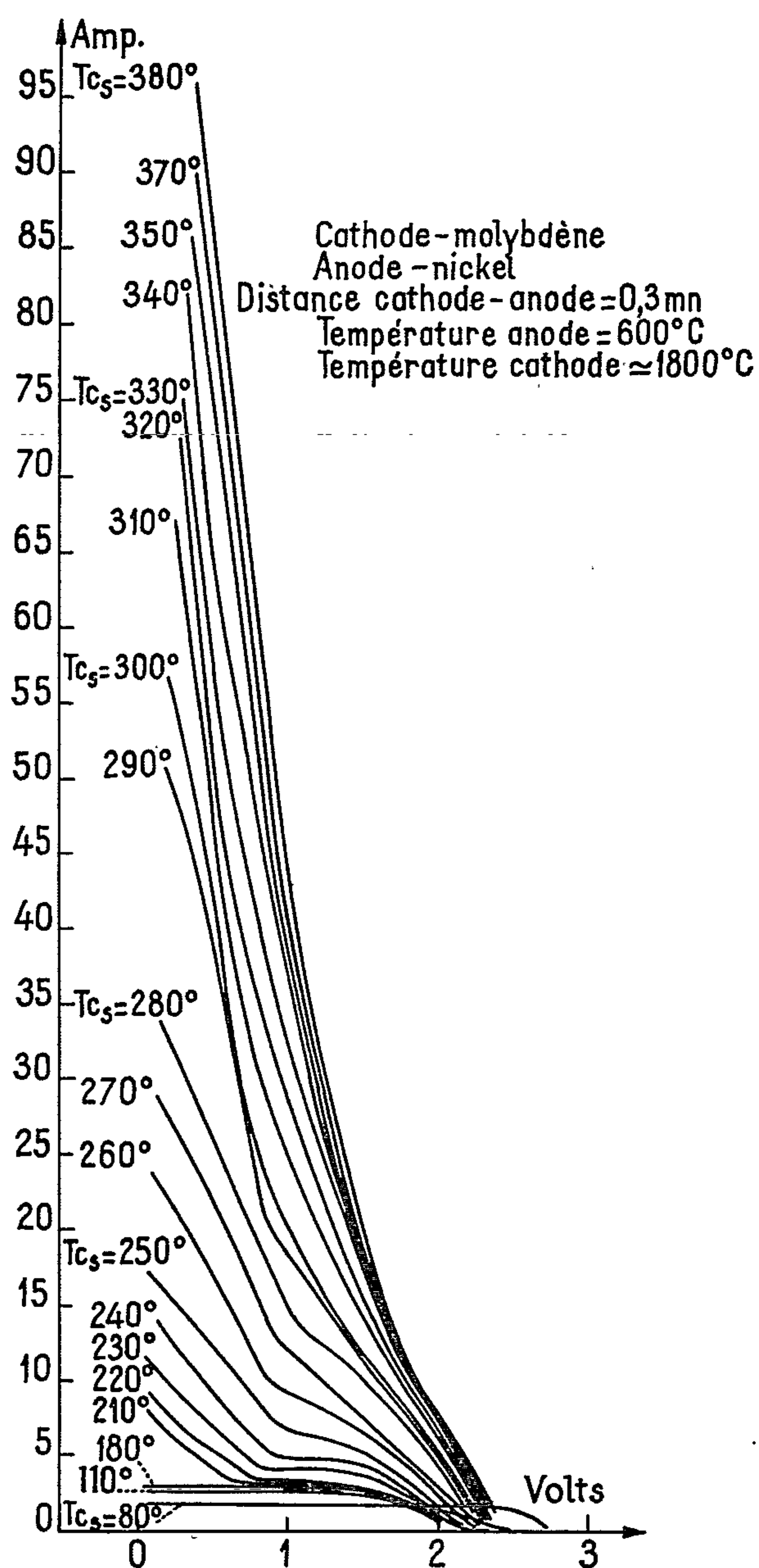


Fig. 1.

— La « température critique » du césium est atteinte lorsque les libres parcours moyens sont de l'ordre des dimensions interélectrodes. Lorsque la température du césium est supérieure à la température critique, par exemple pour $T_{Cs} = 260°C$, $P_{Cs} = 0,5$ mm de mercure, on a

$$\lambda_i = 5.10^{-2} \text{ mm} \qquad \text{et} \qquad \lambda_e = 2.10^{-2} \text{ mm}.$$

Les chocs sont alors assez nombreux pour donner naissance à un plasma neutre et isotherme dans l'espace interélectrodes (*fig.* 3 *b*). Les électrodes ont pour effet de créer des gaines dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de la longueur de Debye, soit environ 1 μ dans les conditions de fonctionnement. Les équations de continuité électrique, écrites aux frontières du plasma pour les différentes distributions de potentiel, permettent de calculer les différences de potentiel dans les gaines et d'en déduire ([6]) les

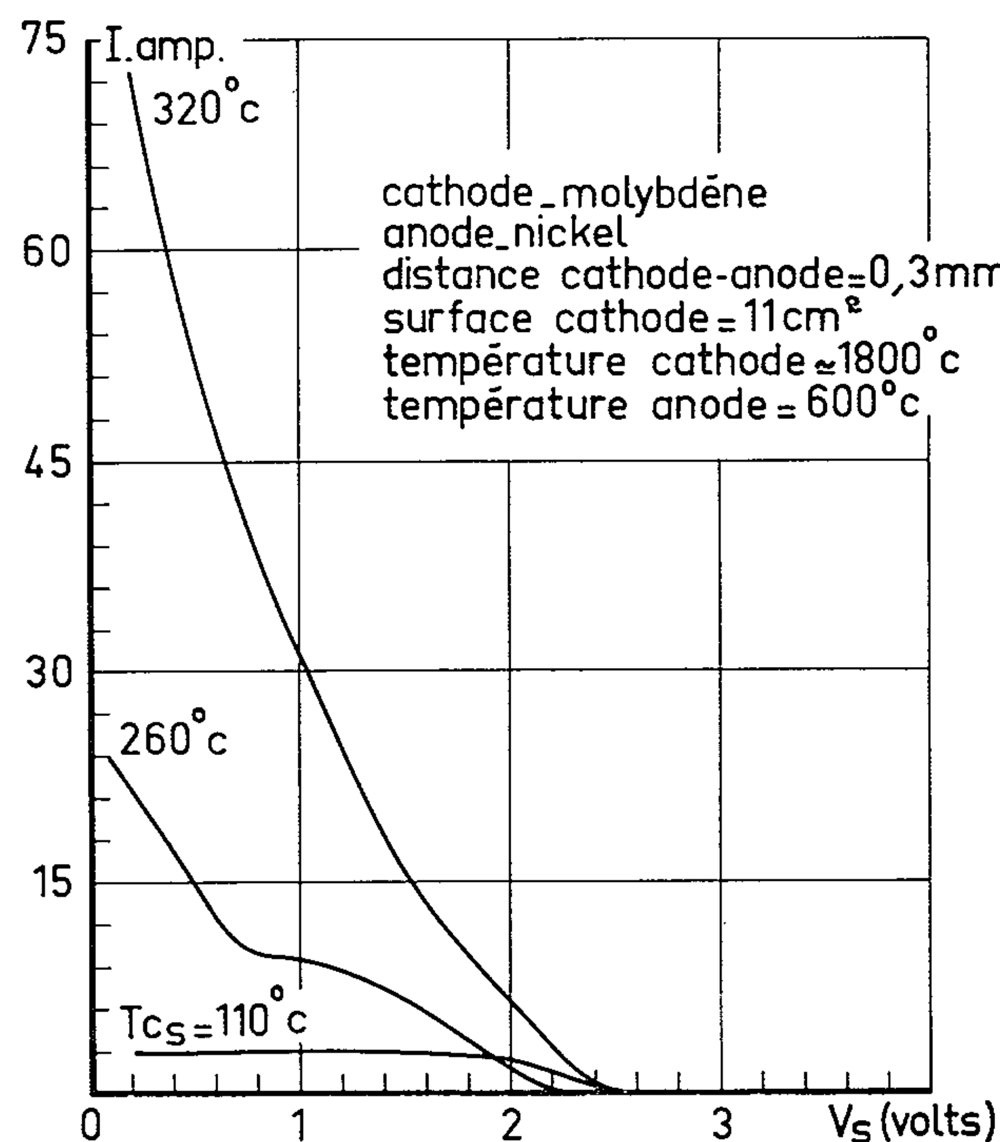


Fig. 2.

caractéristiques $I = f(V_s)$. On suppose le plasma équipotentiel, ce qui revient à négliger sa résistance. Cette théorie conduit à une caractéristique dont la concavité est tournée vers le bas. L'expérience confirme ce fait, seulement lorsque le courant n'est pas trop élevé comme le montre le courbe $T_{Cs} = 260^oC$ de la figure 2.

— Lorsque l'intensité de courant augmente, on constate, sauf aux très faibles pressions de césium correspondant au premier régime, une cassure sur la caractéristique, qui se relève brusquement (*fig.* 1). Ce phénomène s'amplifie si l'on élève encore la température du césium et le relèvement se manifeste sur la totalité de la caractéristique. Nous attribuons cet effet à la naissance d'une ionisation dans le volume du plasma, ce qui correspond à un fonctionnement en régime de décharge (*fig.* 3 *c*). Le potentiel d'ionisation du césium étant de 3,89 V, il est possible d'attribuer cette ionisation, soit aux électrons rapides de la queue de la distribution des

vitesses, soit plus vraisemblablement à des chocs cumulatifs, portant l'atome dans un état excité (7). Le troisième régime est le plus intéressant en ce qui concerne le rendement de conversion.

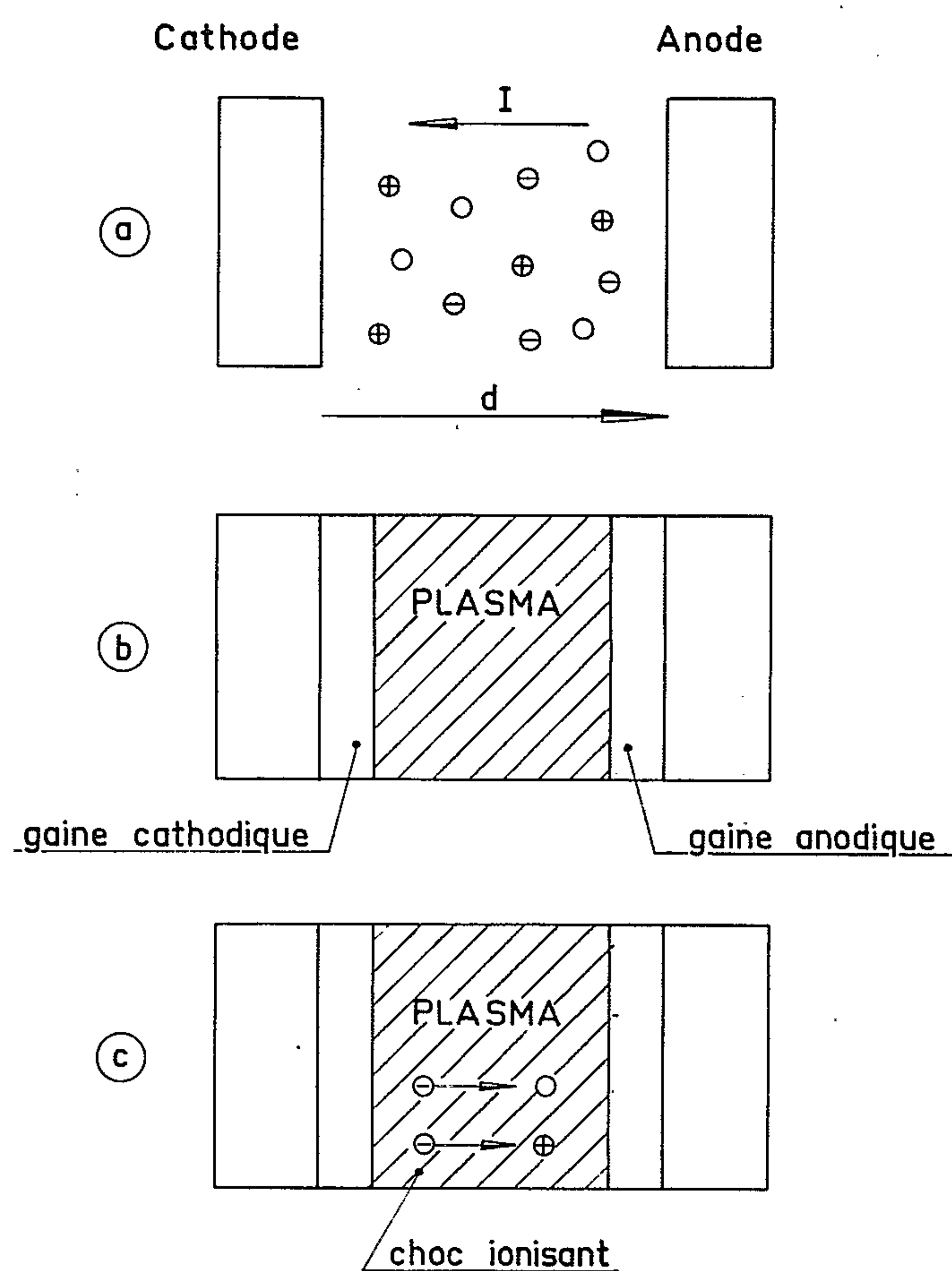


Fig. 3.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) J. E. Picquendar, E. Dieulesaint et Ph. Defranould, *Comptes rendus*, 256 1963, p. 103.
(2) Ph. Defranould, *Thèse 3e cycle*, Paris, mai 1963.
(3) W. B. Nottingham dans *Direct Conversion of Heat to Electricity*, J. Kaye et J. A. Welsh, 1960.
(4) R. B. Brode, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 673.
(5) P. L. Auer, *J. App. Phys.*, 31, 1960, p. 2096.
(6) E. N. Carabateas, *J. App. Phys.*, 33, 1962, p. 1445.
(7) R. K. Steinberg, *J. App. Phys.*, 21, 1950, p. 1028.

(Laboratoire de Recherches générale de la C. F. T. H., Bagneux.)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Mesure, au moyen de la figure de Widmanstätten, de l'épaisseur d'un film métallique mince destiné à l'examen au microscope électronique.* Note (*) de M. **Noboru Takahashi** ([1]), présentée par M. Gaston Dupouy.

Des échantillons d'alliage Al-4 % Cu, dont l'épaisseur est de 1/100 de millimètre, ont été mis en solution à 540°C pendant 2 h, trempés dans l'eau et chauffés à 360°C pendant 1 h pour obtenir des plaquettes de la phase θ'. On les a amincis par polissage électrolytique, et l'on a choisi l'orientation (110) par microdiffraction. Des expériences de chauffage ont été effectuées à l'intérieur d'un microscope électronique pour observer continuellement la cinétique de la transformation $\theta' \to \theta$, ce qui nous a permis de déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur des films utilisés en profitant de la relation cristallographique de la figure de Widmanstätten de la phase θ'.

La technique d'amincissement des films métalliques minces s'est développée récemment et des résultats nombreux et excellents ont été obtenus par observation directe au microscope électronique. On a pu ainsi examiner les transformations des phases en chauffant ces échantillons à l'intérieur d'un microscope électronique. Cependant, il est nécessaire de connaître l'influence de l'épaisseur des films sur ces transformations. On pense qu'il y a une différence assez importante entre deux échantillons, l'un massif et l'autre à l'état de film mince ([2]). Nous avons préparé des films métalliques minces d'alliage Al-4 % Cu par polissage électrolytique et nous les avons chauffés à l'intérieur d'un microscope électronique dans le but de connaître l'influence de l'épaisseur sur le développement de la figure de Widmanstätten et trouvé une différence remarquable entre deux échantillons, l'un massif et l'autre à l'état de film mince. Ces expériences nous ont permis de déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur des films utilisés.

L'amincissement a été effectué par la méthode de Saulnier ([3]) à partir d'un film de 1/100 de millimètre. L'échantillon a été préalablement mis en solution à 540°C pendant 2 h, puis trempé dans l'eau à la température ambiante. On en a examiné l'orientation cristallographique par microdiffraction électronique et on l'a chauffé ensuite à l'intérieur d'un microscope électronique J. E. M. en choisissant l'orientation (110). La tension d'accélération des électrons était de 100 kV.

Quand on chauffe à une température convenable l'alliage ainsi traité, il est bien connu que les plaquettes de phase θ' se développent de façon que leurs surfaces soient parallèles aux plans $\{100\}$ de la matrice.

La figure 1 montre une image typique de la figure de Widmanstätten qui s'est produite sur les plans $\{100\}$ de cet alliage. Les plaquettes de phase θ' apparaissent sur les clichés sous forme d'aiguilles ou de disques selon leurs orientations relatives par rapport à la matrice. Celles qui sont perpendiculaires à la surface du film se croisent perpendiculairement les

unes aux autres. Dans l'orientation (110) ces plaquettes se présentent comme le montre la figure 2. Certaines plaquettes ont leurs surfaces placées obliquement par rapport à la surface du film, d'autres occupent l'épaisseur totale du film. Étant donné qu'elles sont coupées par les surfaces du film aux deux extrémités A et B, les bords doivent apparaître dans l'image comme deux lignes parallèles et présentent l'aspect marqué sur la figure 2. Si l'on peut confirmer que ces images sont véritablement dues aux plaquettes traversant le film, l'épaisseur t du film s'obtiendra en mesurant la largeur b sur le cliché.



Fig. 1.



Fig. 4.

Fig. 1. — Figure de Widmanstätten produite dans un film d'alliage Al-4 % Cu d'orientation (100).

Fig. 4. — Figure de Widmanstätten produite dans un film d'alliage Al-4 % Cu d'orientation (110), après chauffage à 430°C pendant 1 h à l'intérieur du microscope électronique. La phase des précipités est θ.

La figure 3 montre une image obtenue à partir d'un échantillon d'orientation (110) avant chauffage. Les aiguilles correspondent à des plaquettes perpendiculaires à la surface du film et leur épaisseur est d, comme l'indique la figure 2. Les autres sont obliques et inclinées de 45° sur la surface du film. La véritable preuve que les plaquettes telles que 1, 2, 3, etc. de la figure 2 occupent l'épaisseur totale du film apparaît après le chauffage de celui-ci. Comme nous l'avons déjà vu dans le cas du chauffage des films d'eutectique (1), les plaquettes commencent à se déplacer pendant le chauffage et se combinent en des plaquettes plus larges qui ont encore quelque aspect régulier de cristal. A une température de 430°C maintenue pendant 1 h, l'image change comme le montre la figure 4. Le diagramme de microdiffraction correspondant (*fig.* 5) montre que la phase se trans-

forme en θ et que l'orientation de ces cristaux est $(\bar{1}11)$. Donc, dans cette étape, il n'existe que des plaquettes de phase θ. On voit que les parties du milieu des plaquettes 1, 2, 3, etc. disparaissent, ce qui montre qu'elles se dissolvent parfaitement et que quelques-unes restent encore sous la forme des plaquettes un peu plus larges, telles que 4, 5 dans la figure 4.

Il est possible de connaître l'ordre de grandeur de l'épaisseur des films minces préparés dans le cas présent en utilisant la relation cristallographique particulière de la figure de Widmanstätten. Quand on

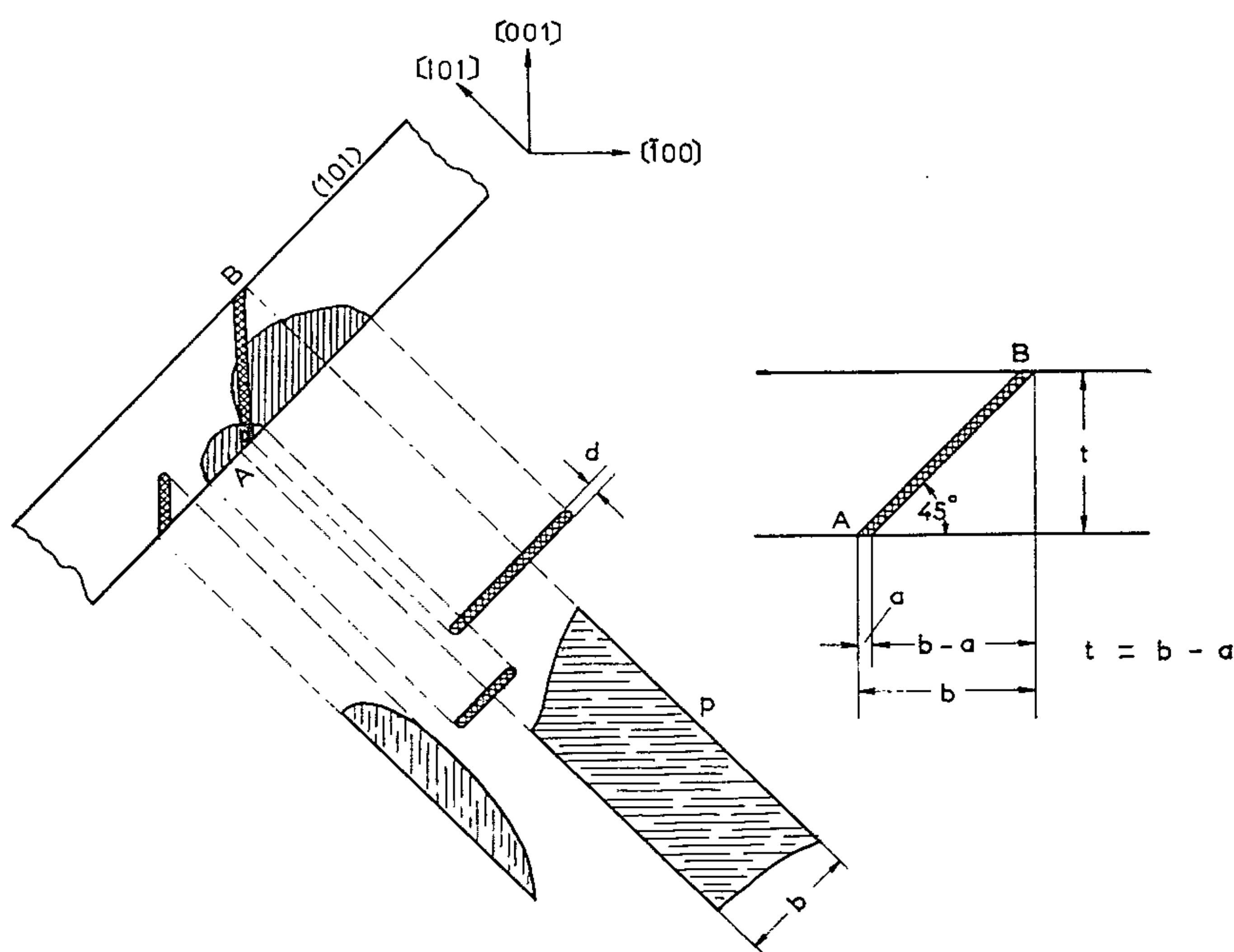


Fig. 2.

Fig. 2. — Schéma montrant trois sortes de plaquettes de phase θ' dans l'orientation (110) de la matrice. La plaquette pénétrant l'épaisseur totale du film apparaîtrait comme *p* dans l'image. Les plaquettes perpendiculaires à la surface du film apparaîtraient comme des aiguilles d'épaisseur *d*.

compare la figure 3 à la figure 4, on reconnaît clairement que les plaquettes 1, 2, 3, etc. disparaissent en laissant leurs traces sur les deux surfaces du film, ce qui montre qu'elles pénètrent le film complètement. Donc, on peut connaître l'épaisseur du film en mesurant la largeur de ces plaquettes comme on l'a expliqué plus haut. En tenant compte de l'épaisseur des plaquettes qui est de l'ordre de 200 Å, on obtient 2 300 Å comme épaisseur du film utilisé dans nos expériences. Cette valeur est compatible avec la présence des lignes de Kikuchi dans le diagramme de diffraction correspondant.

Le développement de la figure de Widmanstätten est très influencé par l'épaisseur de l'échantillon. Il serait donc nécessaire d'utiliser un échantillon assez épais, de l'ordre de 1/100 de millimètre par exemple, permettant son développement régulier comparable à l'état massif.

Juste avant la publication de cette Note, le Docteur Manfred von Heimendahl m'a fait savoir qu'il avait réalisé des expériences semblables. M. A. Saulnier a réalisé l'amincissement mécanique de nos échantillons d'alliage Al-4 % Cu.

Les résultats obtenus dans nos expériences sur l'influence de l'épaisseur d'un échantillon sur le développement des cristaux de phase θ' seront



Fig. 3.

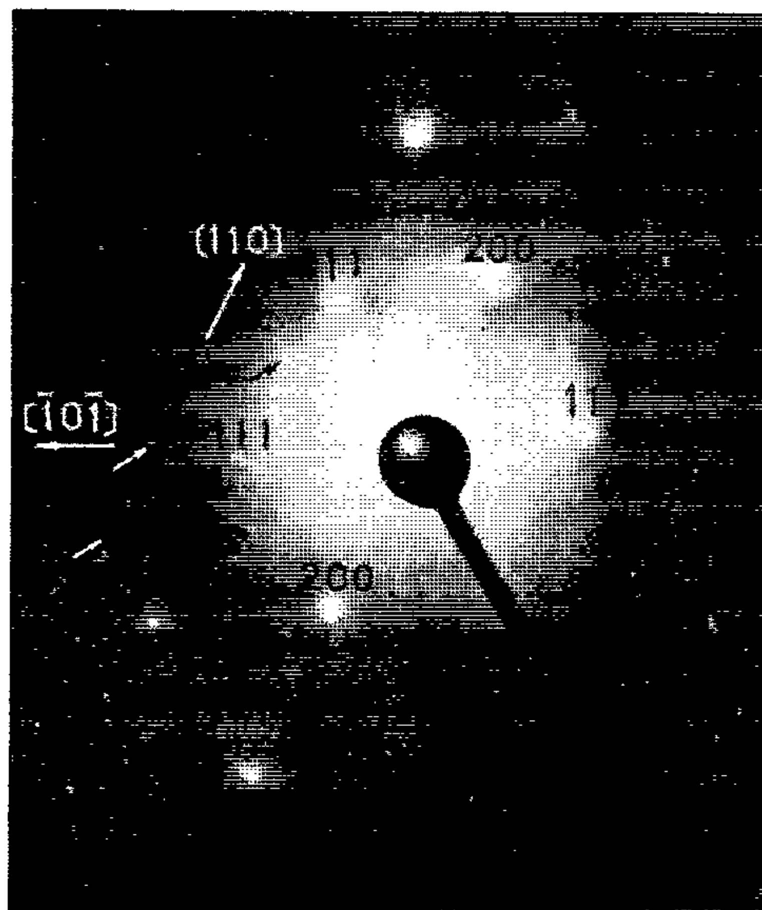


Fig. 5.

Fig. 3. — Figure de Widmanstätten produite dans un film d'alliage Al-4 % Cu d'orientation (110).

Fig. 5. — Diagramme de microdiffraction correspondant à la figure 4. Les taches intenses sont dues au plan (110) de phase α c. f. c., et les taches indiquées par les petites flèches sont dues au plan ($\bar{1}11$) de la phase θ.

publiés en détail prochainement; mais nous pouvons dire, dès maintenant, que les cristaux de phase θ' ne semblaient pas se développer facilement à travers le film ([5]); le Docteur M. von Heimendahl a fait la même observation.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

([1]) Ancien Maître de Recherches au C. N. R. S., Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S. à Toulouse.

([2]) G. Thomas et M. J. Whelan, *Phil. Mag.*, 6, 1961, p. 1103.

([3]) A. Saulnier et P. Mirand, *Comptes rendus du IVe Congrès international de Microscopie électronique*, Berlin, 1958, p. 390.

([4]) N. Takahashi et K. Ashinuma, *J. Inst. Metals*, 87, 1958-1959, p. 19; *J. Electronmicroscopy*, 7, 1959, p. 37.

([5]) N. Takahashi, *Comptes rendus du Ve Congrès international de Microscopie électronique*, Philadelphie, HH-1.

(*Université de Yamanashi, Kofu.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur l'expression, la validité et l'application d'un critère de stabilité.* Note (*) de M. **Jean Andreoletti**, présentée par M. Francis Perrin.

Un critère nécessaire et suffisant de stabilité avait été établi [1] pour un plasma chaud de faible pression, sans surfaces magnétiques. On donne une autre expression de ce critère, ainsi que trois autres moyens de l'obtenir. On montre qu'il n'est pas modifié par les pertes aux miroirs, et par l'effet d'une faible résistivité. On montre enfin l'intérêt des « puits magnétiques ».

A partir de la variation d'énergie potentielle, on avait obtenu un critère nécessaire et suffisant de la forme

$$w(\overline{\Phi}) \equiv a_{ij}\,\delta\varphi^i\,\delta\varphi^j \geqq 0,$$

le tenseur de stabilité ayant pour expression

$$a_{ij}(\overline{\Phi}) = \int \frac{dl}{B}\left\{ -\partial_i(p_\perp + p_\parallel)\frac{\partial_j B}{B} + (p_\perp + p_\parallel)\frac{\partial_i B}{B}\frac{\partial_j B}{B}\right\}$$
$$+ \int \sum m\,d\varepsilon\,d\nu\,F_\varepsilon \left\{ \int \frac{dl}{u_\parallel}\nu^2 B^2 \frac{\partial_i B}{B}\frac{\partial_j B}{B} - \frac{\displaystyle\int \frac{dl}{u_\parallel}(u_\parallel^2 + \nu B)\frac{\partial_i B}{B}\int \frac{dl}{u_\parallel}(u_\parallel^2 + \nu B)\frac{\partial_j B}{B}}{\displaystyle\int \frac{dl}{u_\parallel}} \right\}.$$

Cette expression montre le rôle des moments $p_\perp$ et $p_\parallel$. Cependant, il n'est pas possible de faire disparaître l'intervention directe de la fonction de distribution, ce qui signifie que la dynamique utilisée est irréductible à une dynamique de fluide. Seules les bornes inférieure $a_{ij}^{\rm I}$ et supérieure $a_{ij}^{\rm II}$ correspondent à des dynamiques de fluide : fluide adiabatique à pression scalaire pour $a_{ij}^{\rm I}$ dans le cas particulier d'une distribution isotrope, fluide biadiabatique (C. G. L.) à pression tensorielle pour $a_{ij}^{\rm II}$. Si l'on ne cherche pas à faire apparaître les moments, on peut transformer l'expression ci-dessus de w (intégration par partie en ε : $F \to F_\varepsilon$) et l'on obtient une expression qui est formellement très simple :

$$\boxed{\int \sum m\,J_\varepsilon\,d\varepsilon\,d\nu\,(-F_{\varepsilon,\nu,J})\left(\frac{\partial_\Phi J}{J_\varepsilon}\right)^2 \geqq 0,}$$

où

$$\delta_\Phi J = \delta\overline{\Phi}.\partial_\Phi J = \delta\overline{\Phi}.\int -\frac{dl}{u_\parallel}(u_\parallel^2 + \nu B)\frac{\partial_\Phi B}{B}.$$

Ce critère peut être retrouvé par d'autres chemins que celui de la variation d'énergie potentielle.

On l'a obtenu en écrivant que le travail du tenseur des pressions est négatif

$$\begin{aligned}\partial^2 \mathcal{E}_c &= \frac{1}{2}\int d\tau \bar{\xi}.(-\nabla.\partial\bar{\bar{p}}) \leqq 0 \\ &= -\frac{1}{2}\int d\Phi \frac{dl}{B}\frac{\partial_\Phi B}{B}\partial(p_\perp + p_\parallel),\end{aligned}$$

avec

$$\partial(p_\perp + p_\parallel) = \int \sum m \frac{B}{u_\parallel} d\varepsilon\, d\nu (u_\parallel^2 + \nu B)\left[-\partial_\Phi F - F_{\varepsilon/\nu,J}\left(-\frac{\partial_\Phi J}{J_\varepsilon}\right)\right].$$

C'est la contrainte à β faible, $\partial_L^1 \bar{B} = 0$ qui entraîne

$$\partial_L^1 \bar{n} = \partial_L^1 B = 0$$

et permet un calcul simple.

On l'a obtenu également en passant du tenseur des pressions $\partial\bar{\bar{p}}$ au courant $\partial\bar{J}$ à l'aide de la relation magnétohydrostatique :

$$0 = -\nabla.\partial\bar{\bar{p}} + \partial\bar{J} \wedge \bar{B}.$$

Cette possibilité est due au caractère self-adjoint de l'opérateur d'évolution, qui implique que la stabilité marginale correspond à $\omega = 0$. ∂J est le courant de polarisation dû à la perturbation et à la vitesse de dérive des particules dans un champ magnétique inhomogène :

$$\partial\bar{J} = \int \sum q \frac{B}{u_\parallel} d\varepsilon\, d\nu \frac{m}{q}(u_\parallel^2 + \nu B)\frac{\bar{B}}{B^2} \wedge \frac{\nabla B}{B}\left[-\partial_\Phi F - F_{\varepsilon/\nu,J}\left(-\frac{\partial_\Phi J}{J_\varepsilon}\right)\right].$$

On l'a obtenu, enfin, en écrivant que l'accélération que subit chaque tube magnétique, du fait du courant de polarisation, est de sens opposé au déplacement initial :

$$\partial\bar{\Phi}.\int \frac{dl}{B}\rho\frac{\partial}{\partial t}\left(\partial\bar{E} \wedge \frac{\bar{B}}{B^2}\right) \leqq 0.$$

On passe de la variation du champ électrique $(\partial/\partial t)\,\partial\bar{E}$ au courant des particules $\partial\bar{J}$ par l'intermédiaire de la constante diélectrique :

$$\partial\bar{J} + \left(\varepsilon_0 + \frac{\rho}{B^2}\right)\frac{\partial\,\partial\bar{E}}{\partial t} = \nabla \wedge \frac{\partial\bar{B}}{\mu_0} = 0, \qquad \text{soit} \quad \partial\bar{J} \simeq -\frac{\rho}{B^2}\frac{\partial\,\partial\bar{E}}{\partial t}.$$

L'effet des pertes de particules aux miroirs, dues à la perturbation, est d'ordre 3 dans cette perturbation et ne modifie donc pas le problème de la stabilité. On peut le montrer par un partage du plasma entre un système intérieur composé du champ électromagnétique et des particules telles que

$$\alpha \geqq \frac{1}{B_M(\Phi)} + \lambda\,|\partial\Phi|,$$

et un système extérieur formé par les particules susceptibles d'être perdues, c'est-à-dire telles que

$$\alpha < \frac{1}{B_M(\Phi)} + \lambda\,|\partial\Phi|$$

[$\alpha \equiv \nu/\varepsilon$, et λ est une borne supérieure de $|\partial_\Phi(1/B_M)|$]. On peut aussi considérer comme état initial un état voisin, identique au système intérieur défini ci-dessus, le système appelé extérieur étant maintenant vide; un tel état voisin ne perdra pas de particules lors d'une perturbation.

L'effet d'une faible résistivité ne modifie pas la stabilité d'ordre 1 en β d'un système sans surfaces magnétiques. La puissance Joule $\eta \bar{J}^2$ qui correspond à un transfert d'énergie du champ magnétique au gaz, est d'ordre 2 en β; dans la perturbation de l'énergie totale, le seul terme d'ordre o est encore

$$\int d\tau \frac{(\partial_E^\perp \bar{B})^2}{2\mu_0}$$

et la contrainte $\partial_E^\perp \bar{B} = 0$ est donc conservée.

La fonctionnelle $\partial W_m[\bar{\xi}', \bar{\xi}']$ conserve son expression en fonction du déplacement des lignes magnétiques $\bar{\xi}'$ défini par la relation

$$\partial \bar{E} + \frac{\partial \bar{\xi}'}{\partial t} \wedge \bar{B} = 0.$$

La fonction $\partial W_c(\partial\, dl/dl, \partial B/B)$ est aussi inchangée; en effet, si les collisions changent les constantes du mouvement ν, J des particules considérées individuellement, la fonction de distribution est sensiblement inchangée (temps $t \ll$ temps de relaxation) et les particules se relaient au cours de l'évolution dans la perturbation, de chaque état individuel (ν, J).

La loi d'Ohm, déduite des équations aux moments d'ordre 1, détermine la relation résistive entre le déplacement $\bar{\xi}$ du gaz et le déplacement $\bar{\xi}'$ des lignes magnétiques. Dans une théorie de stabilité d'ordre 1 en β, on a besoin de connaître $\bar{\xi}$ à l'ordre o en β; or à l'ordre o en m/q, et o en β, on a $\xi - \xi' = 0$ et les fonctionnelles $(\partial\, dl/dl)(\bar{\xi})$ et $(\partial B/B)(\bar{\xi})$ sont inchangées.

$$\partial W_\beta = \partial W_m + \partial W_c$$

conserve donc son expression, et la stabilité n'est pas modifiée.

Application à quelques types de distribution :

Distributions exponentielles en symétrie de révolution $(F/F_0 = e^{-\varphi'/\chi})$. — Le critère nécessaire et suffisant s'écrit alors

$$\int \frac{dl}{B} \frac{p_\perp + p_\parallel}{rBR} - \frac{\chi}{2\pi} \int \sum m J_\varepsilon\, d\varepsilon\, d\nu\, F_\varepsilon \left(\frac{\displaystyle\int \frac{dl}{u_\parallel} \frac{u_\parallel^2 + \nu B}{rBR}}{\displaystyle\int \frac{dl}{u_\parallel}} \right)^2 \geq 0.$$

expression voisine de celle de Rosenbluth et Longmire ([2]).

Distributions isotropes $(F_\nu = 0)$. — La condition de stationnarité

$$\int \frac{dl}{B} \frac{\bar{B}}{B^2} \cdot \frac{\nabla B}{B} \wedge \nabla(p_\perp + p_\parallel) = 0$$

s'écrit

$$\partial_1 p\, \partial_2 U - \partial_2 p\, \partial_1 U = 0, \qquad \text{où} \quad U \equiv \int_{\Phi} \frac{dl}{B},$$

et l'on a donc $p = p(U)$.

La condition suffisante de stabilité

$$\delta p\, \delta U + \gamma \frac{p}{U} (\delta U)^2 \geqq 0$$

amène à définir des états marginaux tels que

$$p_U' + \gamma \frac{p}{U} = 0, \qquad \text{soit} \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{U}{U_0}\right)^{-\gamma}.$$

Un faible gradient est donc permis dans une géométrie ondulée (« corrugated geometrie »). On voit l'intérêt, pour le confinement, des « anneaux magnétiques », c'est-à-dire des champs à lignes fermées et à surfaces $U(\Phi) = $ Cte toroïdales emboîtées (exemples : champ d'une spire circulaire, champ M + S ([3]), Bumpy torus, etc.). La relation

$$\delta U = 2 \int \frac{dl}{B} \frac{\delta\, dl}{dl}$$

montre que les surfaces $U(\Phi) = $ Cte auront quelque parenté avec les surfaces

$$L(\Phi) \equiv \int_{\Phi} dl = \text{Cte}.$$

Distributions « surstables » $(F_{\varepsilon/\nu, J} < 0)$. — Le gradient de densité des particules sur les lignes magnétiques $N(\overline{\Phi})$ a pour expression

$$\partial_\Phi N = \int \sum J_\varepsilon\, d\varepsilon\, d\nu\, (-F_{\varepsilon/\nu, J}) \frac{\partial_\Phi J}{J_\varepsilon}$$
$$= \left\langle \frac{\partial_\Phi J}{J_\varepsilon} \right\rangle_{d\varepsilon/\nu} = \left\langle \left\langle -\frac{\partial_\Phi B}{B} \right\rangle_{dl} \right\rangle_{d\varepsilon/\nu}$$

où les deux moyennes en (ε, ν), et en l sont à poids positifs.

On voit l'intérêt des « puits magnétiques », c'est-à-dire des champs tels qu'il existe un volume fini à l'intérieur duquel la densité d'énergie $B^2/2\mu_0$ présente un minimum.

Distributions monotones décroissantes en énergie $(F_{\varepsilon/\alpha,\Phi} < 0)$ *et monotones non décroissantes en* $\theta = \widehat{\overline{B}, \overline{\varphi}}$ $(F_{\alpha/\varepsilon\Phi} \geqq 0)$. — On a alors les relations

$$\frac{\partial_\Phi F}{\partial_\Phi J} > 0 \quad \rightarrow \quad F_{\varepsilon/\nu, J} < 0,$$
$$F_{\varepsilon/\nu, J} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial_\Phi F}{\partial_\Phi J} < 0.$$

(*) Séance du 1er juillet 1963.

([1]) J. ANDREOLETTI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1469.

([2]) M. ROSENBLUTH et C. LONGMIRE, *Ann. Phys.*, 1, 1957, p. 120.

([3]) F. MEYER et H. U. SCHMIDT, *Z. Naturforsch.*, 13 *a*, 1958, p. 1005.

(*C. E. N., Saclay*, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur des perfectionnements récents apportés aux magnétomètres à très haute sensibilité utilisés en minéralogie magnétique et en paléomagnétisme.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Pozzi** et **Émile Thellier**, présentée par M. Jean Coulomb.

A un dispositif ancien comportant un système astatique à trois aimants, sont apportées diverses améliorations qui conduisent à des stabilités et des sensibilités très élevées, avec possibilité de mesures à différentes températures.

Les études sur le champ magnétique terrestre fossilisé dans les terres cuites et les roches, que ce soit à l'échelle des temps historiques (archéomagnétisme) ou à celle des temps géologiques (paléomagnétisme) exigent une finesse de plus en plus grande dans la mesure des rémanences magnétiques naturelles qui sont généralement très faibles. L'un de nous a décrit, il y a maintenant un quart de siècle ([1]), des dispositifs adaptés à ces mesures (et aussi à celles d'aimantations induites faibles), qui atteignent les moments magnétiques en valeur absolue par comparaison avec des moments de bobines étalons; ce sont des inductomètres, convenant bien à la mesure de rémanences naturelles sur des échantillons hétérogènes et de forme quelconque, et des magnétomètres, réservés surtout à l'étude de corps préparés, homogènes et de forme géométrique simple. Ces appareils anciens restent en service ininterrompu au Laboratoire magnétique de l'Institut de Physique du Globe au Parc Saint-Maur; d'autres y ont été peu à peu ajoutés, dans le double dessein de pousser la sensibilité jusqu'à ses limites extrêmes ([2]) et de permettre l'exécution de mesures à toute température jusqu'au-delà des points de Curie les plus élevés des minéraux magnétiques. Nous nous proposons de donner quelques indications relatives aux magnétomètres.

1. *Perfectionnements apportés au tube et à l'équipage magnétométriques.* — Le tube contenant le système mobile est maintenant en métal (alliage amagnétique dit arcap; longueur, 50 cm; diamètre intérieur, 8 mm; épaisseur de la paroi, 1 mm) et il est entouré d'une gaine d'isolation thermique en polystyrène expansé. Un vide modéré est maintenu dans ce tube pour éviter l'effet des courants de convection thermique sur le système mobile et l'amortissement est amené au voisinage du critique par effet Foucault dans une plaque de cuivre dont la position, par rapport à un aimant du système mobile, est réglable de l'extérieur. La tige porte-aimants est une fine baguette de quartz soigneusement rectifiée (longueur, 32 cm; diamètre, 0,7 mm) et elle est suspendue par une fibre de quartz, à perles terminales, spécialement filée par P. A. Blum pour atteindre une charge utile à peine inférieure à la charge de rupture.

Reste le problème essentiel, celui des aimants. On sait que la plupart des paléomagnéticiens mesurent ([3]) les aimantations rémanentes des

roches au moyen d'un magnétomètre dont P. M. S. Blackett a fait une étude, théorique et expérimentale, extrêmement approfondie ([1]). Dans ce « magnétomètre de Blackett » le système mobile est astatique ordinaire, c'est-à-dire à deux aimants de moments égaux et antiparallèles et l'échantillon agit essentiellement sur l'aimant inférieur au-dessous duquel il est amené. Nous sommes restés fidèles au dispositif « bi-astatique », décrit dès 1933 ([2]) et beaucoup moins sensible aux perturbations magnétiques, avec ses trois aimants : un aimant central de moment magnétique 2M, devant lequel est amené l'échantillon, et deux aimants l'encadrant, de moments M antiparallèles au sien. Nous avons aussi conservé la distance de 15 cm entre aimants, soit 30 cm entre les aimants extrêmes. Notre plus grande innovation est sans doute dans l'utilisation d'aimants sphériques qui, percés d'une lumière convenable, sont enfilés sur la tige de quartz réalisant un système mobile de révolution (au très léger miroir près) et d'encombrement transversal minimal. Mais si les avantages mécaniques et géométriques sont évidents, une objection peut venir à l'esprit : la difficulté de matérialiser la direction du moment magnétique d'un aimant sphérique et, donc, d'assurer l'exact parallélisme (et antiparallélisme) nécessaire des trois moments. Nous avons tourné cette difficulté, avantageusement, par l'artifice suivant : les aimants, en alliage platine-cobalt, sont préparés en forme de sphères (diamètres : 3,2 mm pour l'aimant 2M et 2,8 mm pour les aimants M) percées, avant traitement thermique, d'un canal diamétral et ils nous sont livrés non aimantés. Nous plaçons chacun d'eux au centre d'un parallélépipède en matière plastique, aux faces soigneusement dressées, dans un canal cylindrique central où ils sont immobilisés par une vis non magnétique, l'axe de leur lumière ayant été amené normalement à la grande face du parallélépipède. L'aimantation a lieu ensuite dans le grand électroaimant de l'Académie des Sciences, aux laboratoires du C. N. R. S. à Bellevue, la longueur du boîtier orientée suivant le champ. Puis, grâce aux appareils à désaimanter par champs alternatifs du Laboratoire de Saint-Maur, et à la possibilité que nous avons de mesure précise au moyen des inductomètres, les moments sont légèrement réduits pour être amenés exactement aux égalités souhaitées : M, M et 2M. Les aimants, toujours immobilisés, sont ensuite montés, c'est-à-dire enfilés sur la tige support à la distance convenable, puis collés, quand les boîtiers ont été amenés au parallélisme exact. Alors seulement les aimants sont désolidarisés de leurs boîtiers qu'on enlève. Ainsi, tant pour l'opération d'aimantation, puis d'ajustage des valeurs des moments, que pour l'orientation mutuelle des axes magnétiques de ces très petites sphères, tout se passe comme s'il s'agissait d'aimants parfaitement réguliers et très longs (6,5 cm). L'astatisation ainsi obtenue a dépassé tout ce que nous osions espérer, sans qu'il soit nécessaire d'agir ultérieurement sur les aimants ou encore d'ajouter au système mobile de très petits aimants de réglage comme le préconise P. M. S. Blackett.

2. *Réalisation d'un magnétomètre permettant la mesure de rémanences extrêmement faibles.* — Un premier tube magnétométrique, du type décrit, a été équipé pour assurer la mesure d'aimantations rémanentes de roches sédimentaires, si faibles qu'elles paraissent hors de la portée des inductomètres. Les échantillons, en forme de cubes, parallélépipèdes ou cylindres, sont relativement volumineux (jusqu'à 1 dm^3) et la mesure est conduite, en principe, comme il a été indiqué jadis [([1]), p. 168-173], mais avec d'importantes améliorations mécaniques; elle exige des calculs qu'on peut simplifier en standardisant les échantillons. Ainsi, dans le cas de cylindres, généralement obtenus par simple découpage de carottes de sondage, l'objet présenté avec son axe vertical devant l'aimant central est tourné progressivement, ce qui assure une mesure de la composante transversale de son moment; puis il est présenté avec son axe horizontal perpendiculairement au moment 2M, ce qui mesure la composante axiale. En réalité, le champ terrestre n'étant pas supprimé, les effets des aimantations induites par les composantes verticale et horizontale de ce champ, nuls seulement pour un corps homogène et isotrope, donnent accessoirement des indications sur l'hétérogénéité et l'anisotropie du corps.

Grâce à ce dispositif, l'un de nous a pu entreprendre des mesures de rémanences sur la série sédimentaire du bassin de Paris et, en étroite collaboration avec l'Institut français du Pétrole, qui en attend d'importantes applications, sur une vaste collection de carottes provenant de sondages pétroliers sahariens.

3. *Réalisation d'un magnétomètre « universel » pour corps très peu magnétiques.* — Un autre tube magnétométrique a été équipé pour des mesures extrêmement variées mais portant sur des échantillons cylindriques homogènes pour lesquels nous avons gardé les normes anciennes (longueur de l'ordre de 7 cm, diamètre inférieur à 18 mm). D'un côté du tube, une bobine verticale dans laquelle l'échantillon est manœuvré automatiquement pour amener alternativement ses deux extrémités devant l'aimant central, réalise un dispositif pour mesures à la température ordinaire analogue au dispositif ancien [([1]), p. 173-184], mais avec possibilité de champs allant jusqu'à 150 Oe. Pour donner une idée de la sensibilité atteinte, disons que le diamagnétisme d'un échantillon d'eau pure est mesuré (dans ces champs très faibles par rapport à ceux habituellement utilisés pour les diamagnétiques) par des déviations atteignant 100 mm, avec un bruit de fond de 0,1 mm; ceci, précisons-le, sans précautions spéciales et dans un site urbain.

Du côté opposé du tube magnétométrique est installée une autre bobine à axe vertical permettant les mêmes mesures, mais à toute température et avec un champ maximal de 220 Oe. Pour cela, l'échantillon, toujours manœuvré automatiquement, se trouve dans une chambre maintenue sous vide, entourée d'un four électrique (ou d'un cryostat) non inductif, séparé de la bobine de champ par une circulation d'eau. La sensibilité de

ce dispositif (dans lequel la distance entre les axes de l'échantillon cylindrique et du système mobile est devenue 5,5 cm) reste très grande et ses possibilités sont quasi infinies : mesures à toutes températures de rémanences restantes, de susceptibilités; tracé de courbes de première aimantation et de cycles d'hystérésis; désaimantation, par champs alternatifs créés dans la bobine de champ, d'aimantations thermorémanentes ou isothermes; étude sur la viscosité magnétique; étude d'aimantations rémanentes diverses provoquées à température plus élevée et trempées. On peut ainsi en mesures pratiquement absolues, explorer, sur des corps extrêmement peu magnétiques, le domaine des champs très faibles (dizaines d'œrsteds), la matière demeurant à température bien définie, en champ uniforme sans qu'on ait à l'en extraire, ce qui est très avantageux pour les tracés de cycles et pour l'étude du traînage magnétique.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) E. Thellier, *Thèse*, Paris, 1938 et *Ann. Inst. de Physique du Globe*, Paris, 16, 1938, p. 157-302.

(2) Pour fixer les idées, disons qu'on s'efforce de mesurer sur des roches sédimentaires des intensités d'aimantation rémanente aussi faibles que 10^{-7}, et même 10^{-8} u. é. m., soit plus d'un milliard de fois plus petites que celles des aimants ordinaires.

(3) A leur corps défendant sur des échantillons petits, taillés en forme de disques cylindriques; mais ce n'est pas le lieu de discuter des avantages que trouve l'École française à utiliser, sur des échantillons beaucoup plus volumineux, des méthodes par induction uniforme.

(4) P. M. S. Blackett, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 245, 1952, p. 309-370.

(5) E. Thellier, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 232.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Phasemètre à diodes pour signaux électriques de basse fréquence*. Note (*) de MM. **Guy Séguier** et **Roger Dehors**, transmise par M. Louis Néel.

La mesure de l'angle de déphasage d'un courant sinusoïdal sur la tension de même forme d'onde qui l'engendre est réalisée en associant deux circuits commutateurs à diodes, respectivement commandés par la tension et par le courant. L'appareil, à lecture directe largement indépendante des amplitudes, est précis de quelques hertz à plusieurs kilohertz.

Principe. — Le déphasage d'un courant sinusoïdal i, de période T, sur la tension u de même forme d'onde qui l'engendre, a pour expression $\varphi = (2\pi/T)(t_2 - t_1)$, en désignant par $t_2 - t_1$ l'intervalle de temps où la tension est positive et le courant négatif. Un premier circuit à diodes K_1 (*fig.* 1), commandé par i, donne à partir d'une tension auxiliaire constante V une tension v nulle ou égale à V, suivant que i est positif ou négatif. Un second circuit K_2, commandé par u, applique, lorsque cette tension est positive, la tension v à un milliampèremètre magnétoélectrique par l'intermédiaire d'une résistance ρ. L'appareil indique un courant $i''_0 = V\varphi/2\pi\rho$ proportionnel à φ.

Conditions de fonctionnement. — Le circuit K_1 comporte huit diodes identiques réparties en deux ponts, perméables l'un à l'alternance positive de i, l'autre à l'alternance négative. Pendant cette dernière, V est appliquée aux bornes B, D du circuit de sortie et seulement lorsque la tension u rend conductrices les diodes D_1 et D_2 du circuit K_2.

Ce dernier pont, étudié dans une Note antérieure [1] évite l'emploi d'un transformateur et l'erreur de phase correspondante. L'analyse du fonctionnement du double pont à diodes K_1 commandé par un courant nous a montré la nécessité d'utiliser huit diodes à seuil de tension a, et une tension V inférieure à $2a$.

L'état de blocage ou de conduction des diodes donne à l'ensemble du montage 12 structures possibles, mais en première approximation le fonctionnement obéit aux lois suivantes : le courant instantané de sortie i' ne peut différer de zéro que si i est négatif et u positif. Il est alors peu différent de V/ρ sauf dans les cas suivants :

$$0 > i > \frac{2a - u}{R} \qquad \text{où} \quad i' \simeq 0;$$

$$\frac{2a - u}{R} > i > \frac{2a - u}{R} - \frac{V(R + \rho)}{R\rho}, \qquad \text{où} \quad i' \simeq \frac{2a - u - Ri}{R + \rho};$$

$$0 < u < \frac{V}{\rho}(R + \rho), \qquad \text{où} \quad i' \simeq \frac{u}{R + \rho}.$$

Les deux derniers régimes correspondent aux transitions de i', c'est-à-dire à ses passages de zéro à une valeur voisine de V/ρ ou inversement.

Causes d'erreurs [2]. — Le courant i' (*fig.* 2), au lieu de prendre la forme d'onde rectangulaire (durée : $t_2 - t_1$; amplitude : V/ρ), affecte pratiquement la forme d'un trapèze de grande base $t_5 - t_1$; les côtés correspondent aux transitions et la petite base à l'intervalle où i' est peu différent de V/ρ. La réduction des erreurs relatives (toutes par défaut), consignées

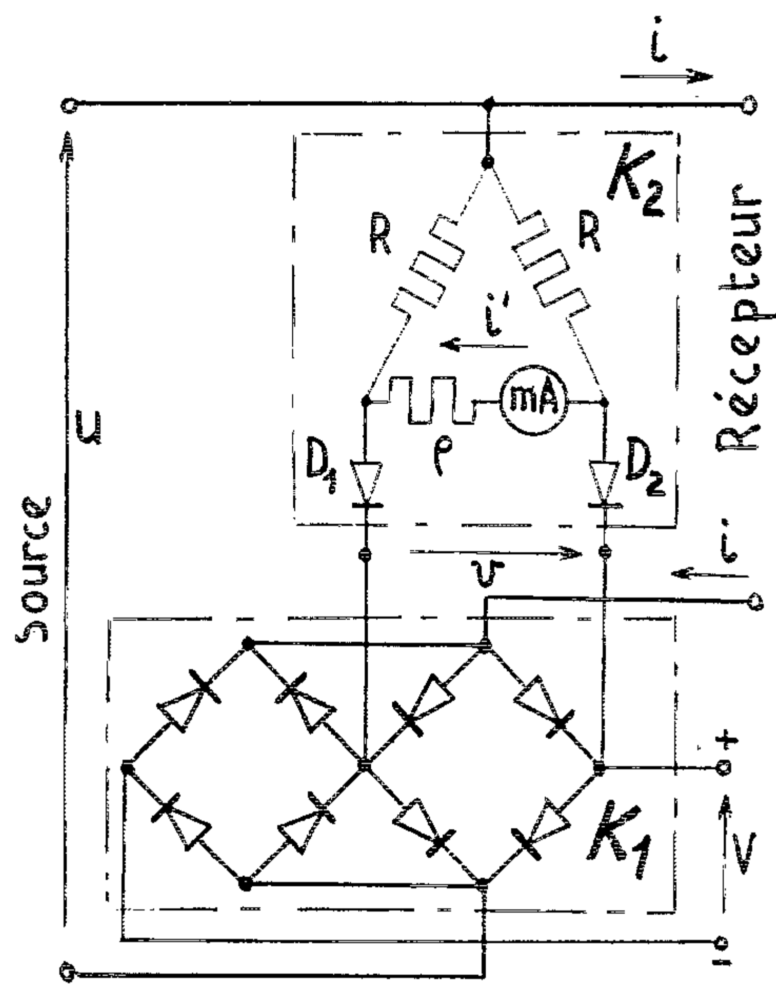


Fig. 1.

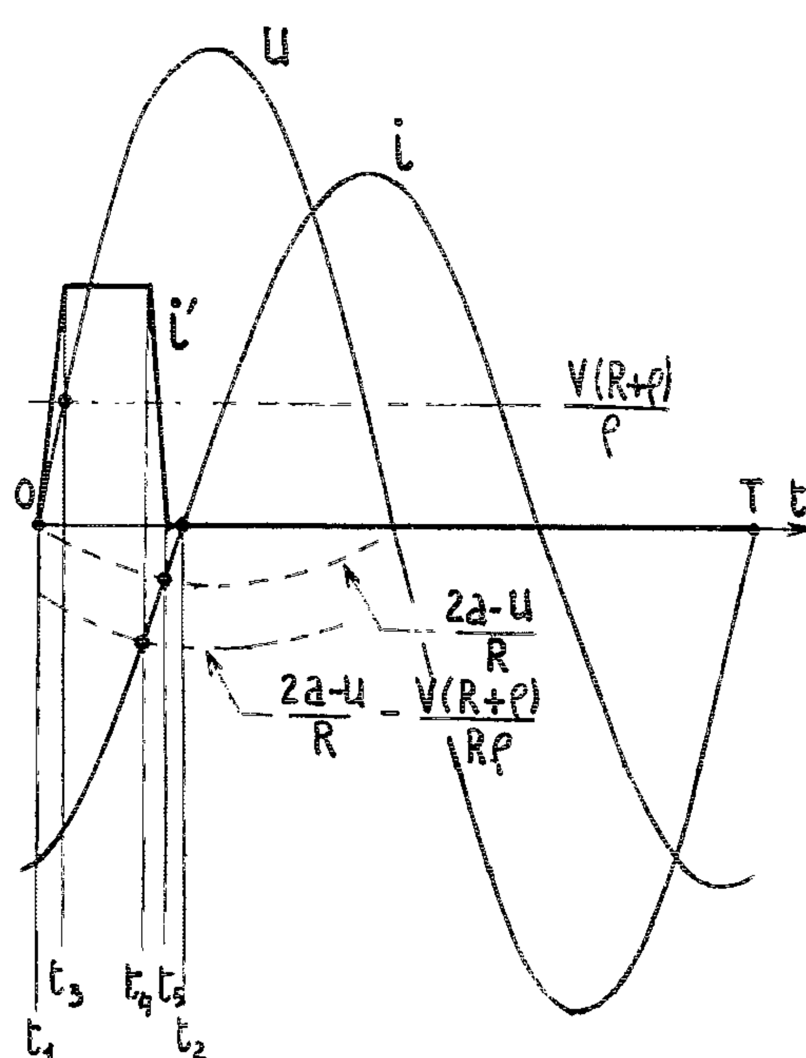


Fig. 2.

dans le tableau, conduit à adopter pour u et i des amplitudes satisfaisant aux conditions suivantes facilement interprétables :

$$I_m \gg \frac{U_m}{R} \gg \frac{V}{\rho R}(R+\rho).$$

Cause de l'erreur.	Erreur relative.
Temps de montée ($t_3 - t_1$)	$\frac{V(R+\rho)}{2\pi\rho U_m}$
Temps de descente ($t_5 - t_4$)	$\frac{V(R+\rho)}{2\pi\rho R I_m}$
Intervalle ($t_2 - t_5$)	$\frac{U_m \sin\varphi - 2a}{\pi R I_m}$
Écart entre i' et $\frac{V}{\rho}$ entre t_3 et t_4	$2\,\frac{2R+\rho}{\rho R T}\int_0^{\frac{\varphi}{\omega}} r\,dt$ (*)

(*) r, résistance différentielle des diodes D_1 et D_2.

Réalisation. — Nous avons réalisé un phasemètre portatif 400 V, 5 A, 50 Hz, donnant directement le déphasage en degrés (échelle linéaire).

Cette mesure de l'angle et non du cosinus est particulièrement avantageuse lorsque le déphasage est voisin de zéro ou de π. Entre les limites 200-400 V, 0,5-5 A et 10-500 Hz, la classe de précision se maintient meilleure que 1,5 %, compte tenu de la classe de l'appareil de sortie. Par suite de la petitesse des erreurs, le contrôle de la précision n'a pu être effectué correctement qu'en puissance fictive à l'aide d'un déphaseur à champ tournant.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) G. Séguier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 90.

(2) Les lois de fonctionnement sont applicables quelle que soit la forme d'onde de u et de i. Les erreurs sont calculées dans le cas où ces deux grandeurs de même période sont sinusoïdales. La figure 2 et le tableau sont établis pour un déphasage de i en arrière de u. Dans le cas contraire, il suffit d'inverser l'axe des temps sur la figure; les erreurs gardent la même valeur.

(*Institut Électromécanique*, 14, *boulevard Louis XIV, Lille.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *L'émission stimulée de quelques transitions infrarouges de l'hélium et du néon.* Note (*) de MM. **Roland Cagnard**, **Roger der Agobian**, **Rolland Echard** et **Jean-Louis Otto**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'analyse spectrographique détaillée du rayonnement émis par un laser à gaz nous a permis de mettre en évidence une émission stimulée pour deux nouvelles transitions. Une de ces transitions obtenue dans un mélange hélium-néon appartient au spectre du néon; l'autre a été observée dans l'hélium pur.

Le laser utilisé est constitué d'un tube à décharge excité en régime permanent par un générateur de haute fréquence. Les faces terminales du tube sont des glaces de silice sous incidence brewstérienne. La cavité est réalisée avec des miroirs de silice métallisés possédant un très haut pouvoir réflecteur.

Le spectrographe comporte un prisme de silice fondue associé à des détecteurs convenables : cellule au sulfure de plomb et thermocouple.

L'étude du mélange hélium-néon nous a permis d'observer la plupart des raies d'émission stimulée infrarouges déjà mentionnées par différents auteurs [(1) à (5)]. Nous avons pu observer en outre une nouvelle transition à la longueur d'onde de 1,269 μ.

La courbe de la figure 1 montre l'influence de la pression et de la composition du mélange gazeux sur la puissance de sortie du faisceau à cette longueur d'onde, la puissance du générateur de haute fréquence étant maintenue constante.

D'autre part, l'étude de l'hélium pur à basse pression nous a permis de trouver une raie à 1,955 μ.

Tableau I.

Gaz.	Pression optimale p (torr). He.	Pression optimale p (torr). Ne.	Transition proposée.	Longueur d'onde calculée (μ).	Nombre d'ondes théor. (cm⁻¹).	Nombre d'ondes expér. (cm⁻¹).
He-Ne........	0,6	0,1	$2p_5 - 2s_4$	1,269	7 878,6	7 893
He-Ne........	0,5	0,1	$2s_4 - 3p_4$	2,035	4 912,6	4 908
He...........	0,3	–	$3\,^1D - 4\,^1P$	1,955	5 115,5	5 119

Le tableau I donne les caractéristiques des raies mentionnées ci-dessus; les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques (calculées pour les transitions proposées) sont inférieurs aux incertitudes expérimentales. Nous avons en outre fait figurer la raie à 2,035 μ observée par Mac Farlane et coll. (5) pour laquelle nous proposons la transition indiquée. Cette hypothèse nous permet de fournir une explication à l'existence de la raie à 1,269 μ.

Ce tableau appelle quelques remarques :

La première de ces transitions ($\lambda = 1,269\ \mu$) appartient au groupe $2p - 2s$, particulièrement riche en raies stimulées. On pourrait penser que l'excitation du niveau $2s_4$ est favorisée par la proximité du niveau métastable $2\,^3S$ de l'hélium, mais l'écart entre les niveaux qui est d'environ 1000 cm^{-1} (ou 0,13 eV) est trois fois plus grand que celui qui sépare le niveau $2\,^3S$ du niveau $2s_2$ (niveau supérieur de la transition de $\lambda = 1,153\ \mu$)

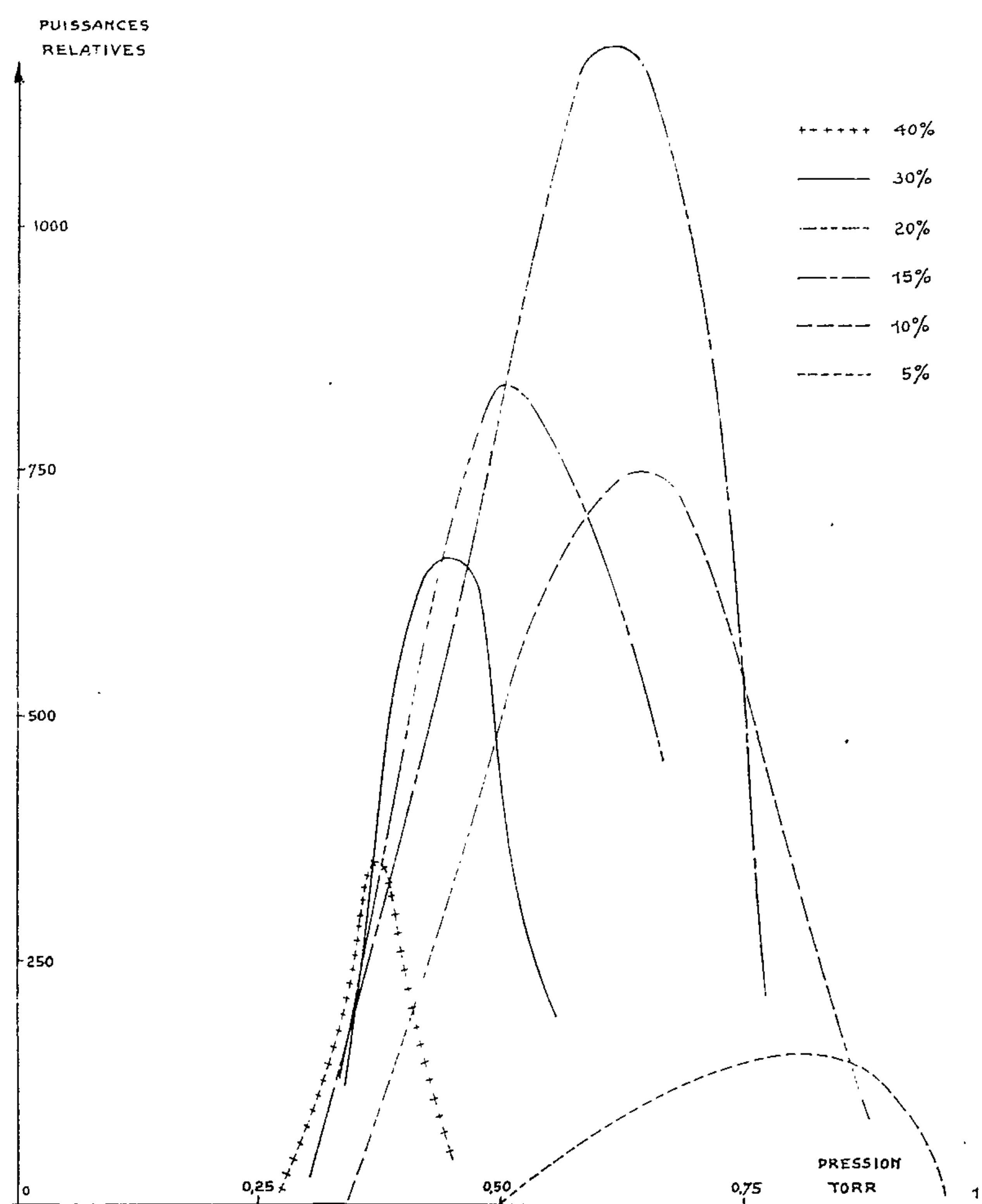


Fig. 1. — Puissance de la raie 1,269 μ du néon en fonction de la pression et de la composition du mélange gazeux.

rendant cette hypothèse difficilement soutenable puisque, dans ce cas, la section efficace de collision pour le transfert d'excitation est probablement très faible ([6]). Nous proposons un peu plus loin une autre explication. Quoi qu'il en soit, cette raie est effectivement peu intense en émission stimulée. Elle a toutefois déjà été observée dans le spectre de fluorescence du néon.

La seconde raie du tableau ($2s_4 - 3p_4$) possède des caractéristiques assez particulières puisque, si notre interprétation est exacte, elle connecterait le niveau inférieur de la transition ($3p_4 - 3s_2$) au niveau supérieur de la

transition $(2p_3 - 2s_4)$ assurant de ce fait la continuité entre les rayonnements à 3,39 et 1,269 μ. On obtiendrait ainsi trois transitions stimulées en cascade suivant le schéma de la figure 2.

Cette émission ne se produit, dans nos expériences, que si la raie à 3,392 μ a déjà une certaine intensité. Ceci semble montrer que c'est bien par l'intermédiaire de cette dernière que peut se réaliser l'inversion de population entre les niveaux $3p_4$ et $2s_4$. De plus, la raie à 1,269 μ

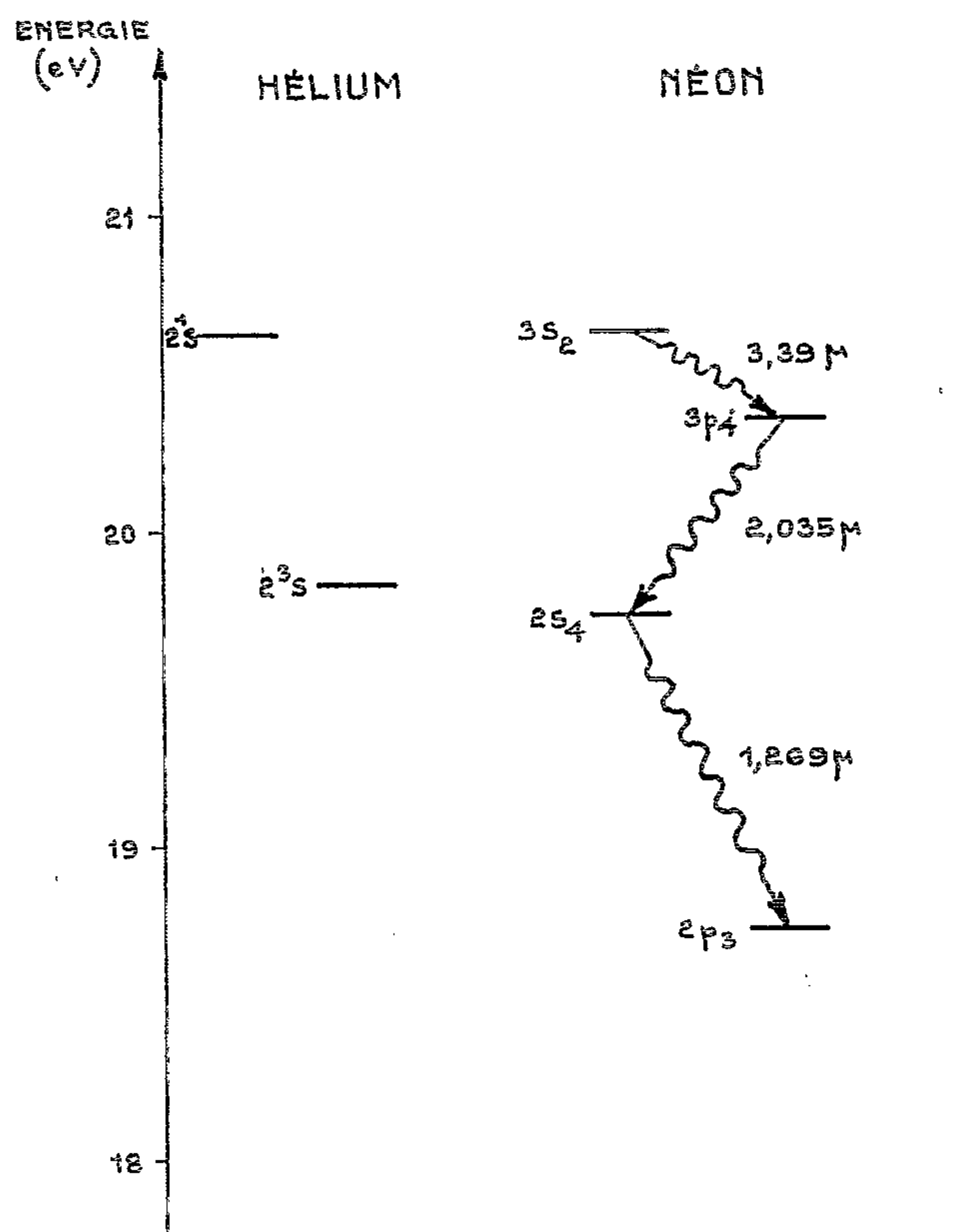


Fig. 2. — Diagramme d'énergie des transitions stimulées proposées.

n'apparaît que si la raie à 2,035 μ est déjà relativement intense et ce serait donc par l'intermédiaire de la transition correspondante que s'effectuerait le peuplement sélectif du niveau $2s_4$. La transition $2s_4 - 3p_4$ a été observée dans le spectre de fluorescence du néon par Hepner (7).

La transition de l'hélium représentée sur le diagramme d'énergie de la figure 3 semble particulièrement apte à donner de l'émission stimulée, puisque son niveau supérieur est directement connecté au niveau métastable 2^3S. De plus, on peut penser que la section efficace du niveau 4^3P pour l'excitation directe à partir du niveau fondamental est grande et comparable à celle du niveau immédiatement inférieur mesurée par Lees (8). Autre facteur favorable à une inversion de population, sa durée de vie est probablement grande car Héron et coll. (9) ont trouvé $1,5.10^{-7}$ s pour la transition $2^3S - 4^3P$ et l'on peut s'attendre à une durée de vie compa-

rable pour la transition $3^3D - 4^3P$. Deux autres facteurs favorables concernent le niveau 3^3D; ce sont : sa faible section efficace ($\simeq 10^{-19}$ cm^2) et sa durée de vie très courte $\tau \simeq 10^{-8}$ s [9]. Pour expliquer la disparition de l'émission stimulée qui se produit vers les hautes pressions, on peut mentionner que le niveau 3^3D (niveau inférieur de la transition basse) à partir duquel est rayonnée la raie à 5 875 Å de l'hélium est peuplé par des collisions de seconde espèce avec les atomes excités au niveau 3^1P,

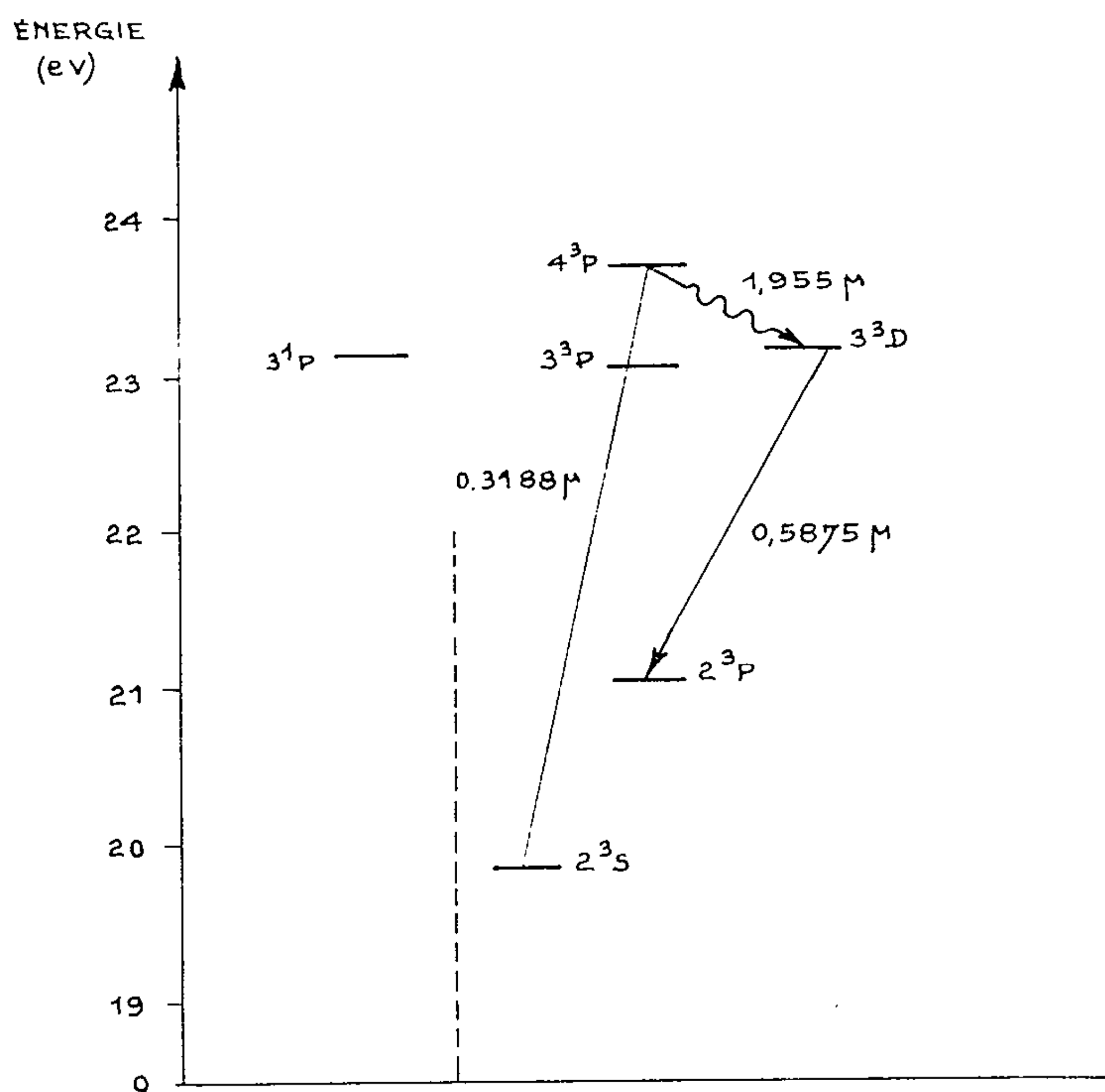


Fig. 3. — Transition stimulée de l'hélium.

comme l'ont montré Maurer et Wolf [10], et cet effet est d'autant plus sensible que la pression est plus élevée dans le domaine compris entre 0,1 et quelques torr.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) A. JAVAN, W. R. BENNETT Jr et D. R. HERRIOTT, *Phys. Rev. Let.*, 6, 1961, p. 106.
(2) R. A. MAC FARLANE, C. K. N. PATEL, W. R. BENNETT Jr et W. L. FAUST, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 50, 1962, p. 2111.
(3) A. D. WHITE et J. D. RIGDEN, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 50, 1962, p. 2366.
(4) A. L. BLOOM, W. E. BELL et R. C. REMPEL, *Appl. Optics*, 2, 1963, p. 591.
(5) R. A. MAC FARLANE, W. L. FAUST, C. K. N. PATEL et C. G. B. GARRETT, *IIIe Congrès international d'Électronique quantique*, Paris, 11-15 février 1963.
(6) H. BEUTLER et B. JOSEPHY, *Z. Phys.*, 53, 1929, p. 747.
(7) G. HEPNER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1142.
(8) J. H. LEES, *Proc. Roy. Soc.*, A, 137, 1932, p. 173.
(9) S. HERON, R. W. P. MAC WIRTER et E. H. RHODERICK, *Proc. Roy. Soc.*, A, 234, 1956, p. 565.
(10) W. MAURER et R. WOLF, *Z. Phys.*, 92, 1934, p. 100.

(Laboratoire central de Télécommunications, 46, avenue de Breteuil, Paris, 7e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude comparée de l'influence des solvants sur l'absorption infrarouge et la résonance magnétique nucléaire de bromures organiques.* Note (*) de M. **Gérard Martin** et Mme **Maryvonne Martin**, présentée par M. Jean Wyart.

Les fréquences infrarouges ν_{C-Br} d'une part, et les déplacements chimiques R. M. N. des protons d'autre part, de bromures aliphatiques saturés ou vinyliques en solution, subissent des variations notables lorsque la basicité du solvant augmente. Les résultats sont exprimés sous forme de courbes $\Delta\nu_{C-Br} = f(\Delta\delta_\alpha)$ et $\Delta\nu_{C-Br} = f(\Delta\delta)$ et offrent ainsi une bonne corrélation entre les données de l'infrarouge et de la R. M. N.

Lors de l'étude du comportement spectrographique des organomagnésiens vinyliques ([1]), nous avions signalé les importantes influences exercées par le solvant sur les fréquences d'absorption infrarouge et sur les déplacements chimiques de R. M. N. des bromures vinyliques utilisés.

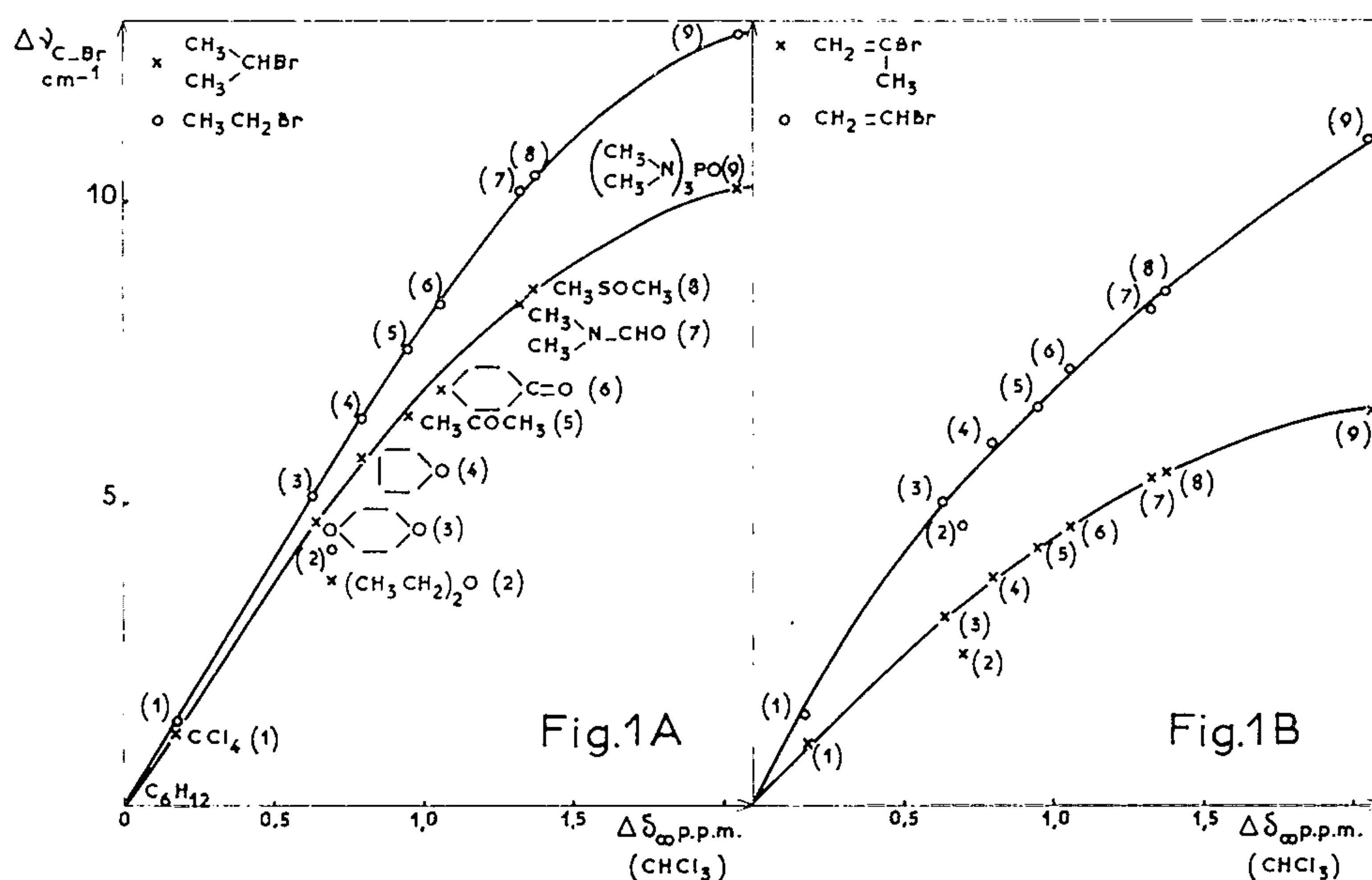
Si l'étude des effets de solvants sur des vibrations infrarouges telles que $\nu_{C=O}$ a fait l'objet de nombreux travaux, il n'en est pas de même pour ν_{C-X}; citons à cet égard les recherches de Yoshino ([2]) concernant des cyclohexanes halogénés. La modification des déplacements chimiques de R. M. N. par effet de solvant est également bien connue [([3]), ([4])] et certains auteurs l'ont utilisée pour faciliter l'analyse des spectres ABC ([5]).

Nous avons mesuré les déplacements de la fréquence infrarouge ν_{C-Br} de bromures organiques saturés ou vinyliques, dissous dans des solvants de basicités différentes; parallèlement, nous avons déterminé les déplacements chimiques R. M. N. des protons dans ces composés en solution. Pour un solvant donné, les déplacements chimiques et les fréquences infrarouges varient avec la concentration; il est donc important, pour distinguer l'effet propre à la basicité du solvant, de comparer les effets dans un même domaine de concentration (en infrarouge, $c = 1$ mole/l et en R. M. N., f = fraction molaire = 0,2 à 0,25). On remarque, par exemple, que les déplacements chimiques $\delta_{2a} - \delta_{2b}$ dans le bromo-2-propène varient de 0,317 à $0,322.10^{-6}$, lorsque f passe de 0,19 à 0,05.

	Infrarouge (c = 1 mole/l). C—Br (cm⁻¹).	R. M. N. (f = 0,22). δ_1.	δ_{2a}.	δ_{2b}.
$\underset{(2)}{CH_3}-\underset{(1)}{CH_2}-Br$	565,5	3,308	1,608	
$\underset{(2)}{(CH_3)_2}-\underset{(1)}{CH}-Br$	541,2	4,121	1,637	
$\underset{(2a)(2b)}{CH_2}=\underset{(1)}{CH}-Br$	605,0	6,372	5,756	5,866
$\underset{(2a)(2b)}{CH_2}=C(\underset{(1)}{CH_3})-Br$	548,5	2,220	5,422	5,261

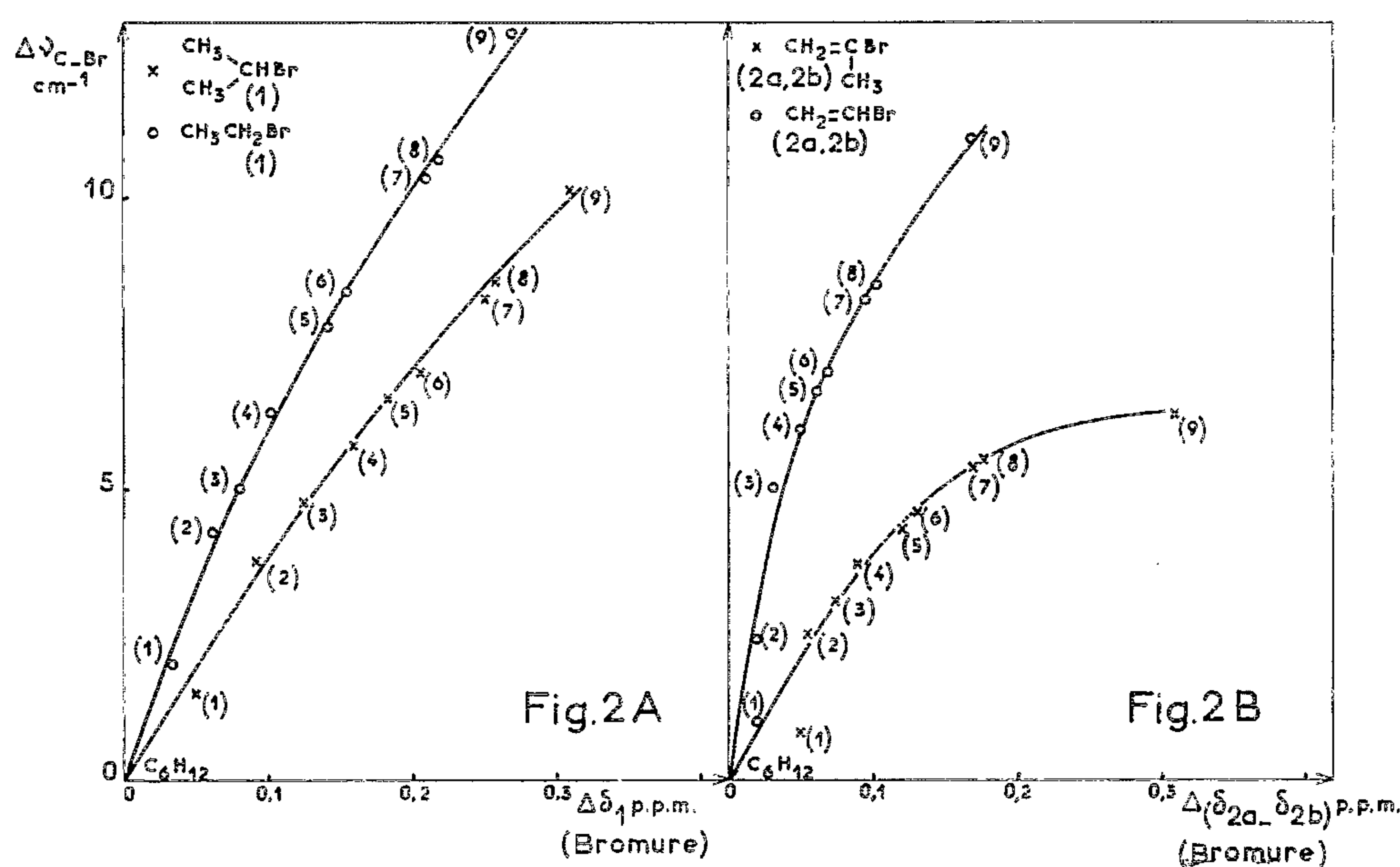
Notre étude a porté sur les bromures suivants, dont nous donnons les caractéristiques infrarouges et R. M. N.; ces valeurs sont relatives aux solutions dans le cyclohexane (considérées comme états de référence). Nous avons utilisé un spectrographe R. M. N. Varian A 60 (tétraméthylsilane en référence interne), et un spectrographe infrarouge Perkin-Elmer 125.

1. *Relation entre $\Delta\nu_{C-Br}$ et pouvoir donneur d'électrons défini par $\Delta\delta_\infty$ ($CHCl_3$).* — Pour rendre compte du pouvoir donneur d'électrons des différents solvants, nous avons choisi la valeur $\Delta\delta_\infty$ ($CHCl_3$), comme l'avait proposé l'un de nous [1]. Cette grandeur $\Delta\delta_\infty$ ($CHCl_3$) représente les intensités des liaisons hydrogène entre $CHCl_3$ et un solvant *basique*; elle s'est révélée particulièrement intéressante pour caractériser, dans le cas de solvants possédant un même hétéroatome dégagé stériquement, l'aptitude à céder partiellement un doublet.



C'est ainsi que, dans les figures 1 A et 1 B, nous avons porté $\Delta\nu_{C-Br}$ [défini par $\Delta\nu_{C-Br} = \nu_{C-Br}$ (cyclohexane) — ν_{C-Br} (solvant)] en fonction de $\Delta\delta_\infty$ ($CHCl_3$) du solvant considéré. [On trouvera les différentes valeurs de $\Delta\delta_\infty$ ($CHCl_3$) dans [1] et [6]]. *Les interactions bromure-solvant varient dans le même ordre que l'aptitude du solvant à former des liaisons hydrogène* $\geq$CH...O$<$ [7].

2. *Relation entre variations de fréquence infrarouge ν_{C-Br} et variations de déplacement chimique des protons dans les bromures.* — Les figures 2 A et 2 B, donnant $\Delta\nu_{C-Br}$ en fonction de $\Delta\delta_1$ (bromures saturés) ou $\Delta\,|\,\delta_{2a} - \delta_{2b}\,|$ (bromures vinyliques), traduisent la relation entre les manifestations en absorption infrarouge et en R. M. N. des interactions bromure-solvant.



En conclusion, ces différentes courbes font apparaître une *cohérence remarquable* entre les données infrarouge et R. M. N., exception faite pour l'éther (*fig.* 1 A et 1 B) et CCl_4 (*fig.* 2 A et 2 B) (on notera d'ailleurs que ces deux solvants ne sont aberrants que dans un seul type de représentation à la fois). On constate, d'autre part, que la substitution par un méthyle d'un proton situé en α du brome (effet d'hyperconjugaison) se traduit par une pente plus faible de la courbe; *cette différence de pente* (courbe.... et courbe xxxx) est d'ailleurs plus importante dans les bromures éthyléniques que dans les bromures saturés.

Les interactions solvant-bromure organique se traduisent donc par une perturbation de la liaison C—Br et par des répercussions sur les différents protons. C'est pourquoi l'étude de tels effets est sans aucun doute fondamentale dans des recherches sur la genèse [8] ou sur la réactivité [9] des organomagnésiens solvatés.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) G. Martin et M. Martin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5099.

(2) T. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 27, 1954, p. 592.

(3) A. D. Buckingham, T. Schaefer et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1227.

(4) M. Martin, *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 35.

(5) T. Schaefer et W. G. Schneider, *J. Chem. Can.*, 38, 1960, p. 2066.

(6) G. Martin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p.

(7) Une bonne correspondance se manifeste aussi entre les déplacements R.M.N. relatifs : 1° *aux bromures* :

$$\Delta\delta_1 = \delta_1 \text{ (solvant)} - \delta_1 \text{ (cyclohexane)}$$

ou

$$\Delta|\delta_{2a} - \delta_{2b}| = |\delta_{2a} - \delta_{2b}| \text{ (solvant)} - |\delta_{2a} - \delta_{2b}| \text{ (cyclohexane)};$$

2° *au chloroforme* en solution dans les mêmes solvants : $\Delta\delta_x$ ($CHCl_3$).

(8) H. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 728.

(9) J. Normant, *Thèse*, Paris, 1963.

(*Laboratoire de Synthèse organique et Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences de Paris.*)

RAYONS X. — *Observation de la bande* $K\beta$ *de l'aluminium par excitation secondaire.* Note (*) de Mlle **Yvette Cauchois**, Mmes **Christiane Bonnelle** et **Christiane Sénémaud**, présentée par M. Francis Perrin.

La bande $K\beta$ de l'aluminium métallique a été obtenue par excitation secondaire; elle montre des caractères différents de ceux acceptés à la suite d'observations par excitation électronique directe.

L'observation des spectres X d'émission par excitation secondaire permet d'éviter l'échauffement local et la contamination des surfaces émissives qui proviennent du bombardement par le faisceau électronique.

Pour les longueurs d'onde supérieures à environ 3 Å, les valeurs très faibles des rendements de fluorescence rendent l'observation expérimentale délicate et les études sont encore peu nombreuses dans cette région spectrale [(1), (2), (3)].

Il nous a paru intéressant d'étudier le spectre K de l'aluminium à l'état métallique et à l'état d'oxyde par excitation secondaire et de comparer nos résultats avec ceux obtenus par excitation directe (4).

Le spectrographe utilisé était le même que précédemment (5). Son adaptation à l'étude du rayonnement X de fluorescence a été obtenue grâce à quelques modifications simples. On a voulu que la disposition générale du montage, en particulier la structure et la position du tube, ne soit pas modifiée, et qu'ainsi l'appareil reste utilisable pour différents types de recherche par substitution ou déplacement rapide de quelques pièces interchangeables.

L'échantillon, dont la position et l'orientation par rapport au faisceau excitateur, sont réglables, est placé le plus près possible de la fenêtre de sortie du tube à rayons X à une distance maximale de 1 cm, soit alors à 4 cm de la surface d'impact des électrons sur l'anticathode. Il est placé dans un porte-échantillon substitué au porte-cristal.

La fenêtre du tube a été recouverte par des feuilles de carbone sans support d'épaisseur totale voisine de 1 μ, préparées suivant la méthode indiquée par D. J. Baker, D. E. Bedo et D. H. Tomboulian (6). Ce type de fenêtre a été choisi pour sa grande transparence au rayonnement primaire, préférentiellement au béryllium ou au lithium qui ne peuvent être obtenus par laminage à des épaisseurs assez faibles pour que leur absorption reste négligeable.

Le porte-cristal est déplacé de sa position habituelle dans le spectrographe; la surface du cristal reste tangente au cylindre de focalisation matérialisé, et sa position par rapport à l'échantillon est déterminée de manière qu'il puisse recevoir sous l'angle de Bragg voulu un cône suffisant de rayonnement de fluorescence à analyser.

Le détecteur est un film photographique placé ici tangentiellement au cylindre de focalisation en position convenable par rapport au porte-cristal déplacé.

Au cours de la mise au point de ce dispositif, le spectre K de l'aluminium métallique et celui de Al_2O_3 ont été étudiés pour différentes conditions expérimentales : en particulier le doublet $K\alpha_1\alpha_2$ pour des tensions d'excitation et des orientations de l'échantillon variables (7).

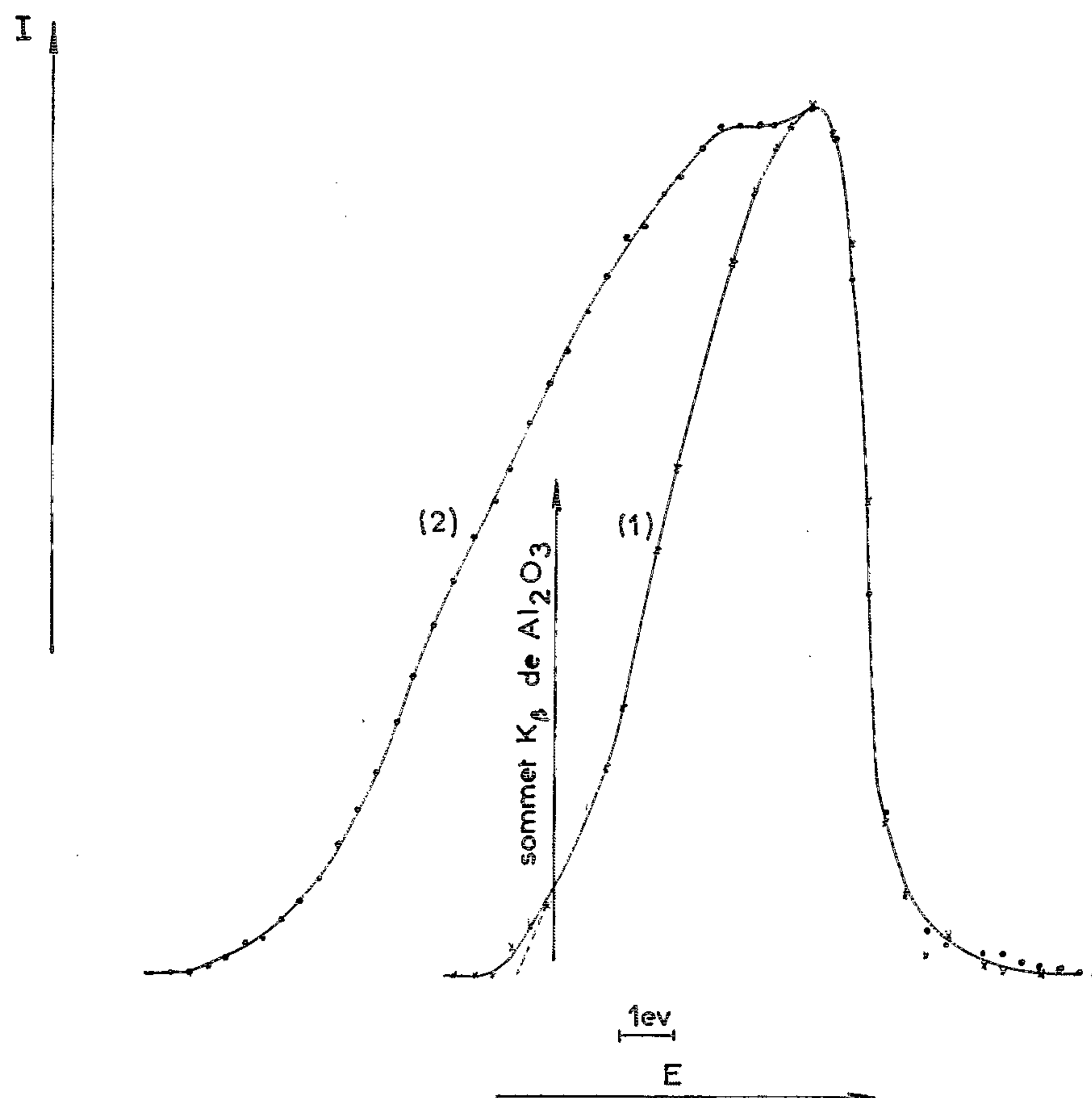


Fig. 1. — Bande Kβ de l'aluminium métallique, obtenue par excitation directe (2) ou par excitation secondaire (1).

Nous ne parlerons ici que de la bande Kβ de l'aluminium métallique. Quoique les échantillons excités ne soient pas identiques, nous nous sommes assurées par diffraction X que leur pureté était analogue. La courbe 1 (*fig.* 1) montre la distribution d'intensité obtenue. Sa forme diffère notablement de celles déjà publiées [(4), (8)], observées par excitation primaire. Sa largeur totale à la base n'est que de 6,5 ± 1,0 eV, contre 10 à 13 eV rapportées dans la littérature.

Une étude par émission directe de la bande Kβ a été faite parallèlement dans des conditions d'excitation variées. Elle a permis d'une part de confirmer les résultats précédemment obtenus dans notre Laboratoire,

avec le même appareil, dans des conditions expérimentales déterminées (courbe 2, *fig.* 1), mais de montrer d'autre part que forme et largeur de la bande sont fortement influencées par la nature de la surface émissive : suivant la préparation de celle-ci, des courbes intermédiaires entre les courbes 1 et 2 ont été obtenues.

L'oxydation superficielle semble jouer un rôle prépondérant, déjà mis en évidence dans le cas du magnésium (9), et pourrait probablement expliquer ces résultats.

Il reste à souligner que la confrontation entre les formes théorique et expérimentale doit être reconsidérée puisque la largeur de la bande $K\beta$ et l'existence d'un second maximum très accentué, à environ 2 eV du sommet, avaient servi de base à la décomposition de la courbe expérimentale par rapport aux formes calculées pour les deux premières zones de Brillouin.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) A. Faessler, *Proc. Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale*, 1962, p. 307 (Spartan Book).

(2) L. G. Dowell et O. E. Berwaldt, *Rev. Sc. Instrum.*, 33, 1962, p. 340.

(3) K. Norrish et E. W. Radoslovich, *J. Sc. Instrum.*, 39, 1962, p. 559.

(4) Y. Cauchois, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 352.

(5) Y. Cauchois, *J. Phys. Rad.*, 8e série, 6, 1945, p. 89.

(6) D. J. Baker, D. E. Bedo et D. H. Tomboulian, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 5, 1960, p. 415.

(7) C. Senemaud, *Thèse 3e cycle* (sous presse).

(8) B. Nordfors, *Ark. Fys.*, 10, 1956, p. 279.

(9) P. Callon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1985.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude par effet Mössbauer de la transition de Morin sur un monocristal naturel d'hématite.* Note (*) de MM. **Pierre Imbert** et **André Gérard**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre, le caractère discontinu de la transition de Morin dans le cristal naturel d'hématite (αFe_2O_3), le basculement de chaque spin s'effectuant d'un seul coup mais à des température localement variables.

Description des expériences. — La transition de Morin de l'hématite est la zone de température au cours de laquelle l'angle θ que fait la direction de l'antiferromagnétisme avec l'axe ternaire du cristal passe de 0 à 90°. La transition peut s'observer de deux façons par effet Mössbauer :

1. *Mesures d'intensité de raies.* — Le monocristal étant taillé en lame mince dans le plan (111) et les rayons γ arrivant parallèlement à l'axe ternaire, les intensités relatives théoriques sont, pour $\theta = 0$ et $\theta = \pi/2$ [1] :

Raies Mössbauer.	$\theta = 0$.	$\theta = \frac{\pi}{2}$.
Nos 1 et 6 soit $\left(\mp \frac{1}{2} \rightarrow \mp \frac{3}{2}\right)$	I = 6	3
Nos 2 et 5 » $\left(\mp \frac{1}{2} \rightarrow \mp \frac{1}{2}\right)$	0	4
Nos 3 et 4 » $\left(\mp \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}\right)$	2	1

2. *Mesures de déplacement quadrupolaire.* — Au premier ordre le couplage quadrupolaire déplace chaque sous-niveau Zeeman (I, m) de l'état excité du noyau de ^{57}Fe de la quantité [2]

$$\varepsilon(\theta) = \frac{1}{2} e^2 q Q \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} (3\cos^2\theta - 1) = \pm \frac{e^2 q Q}{8} (3\cos^2\theta - 1),$$

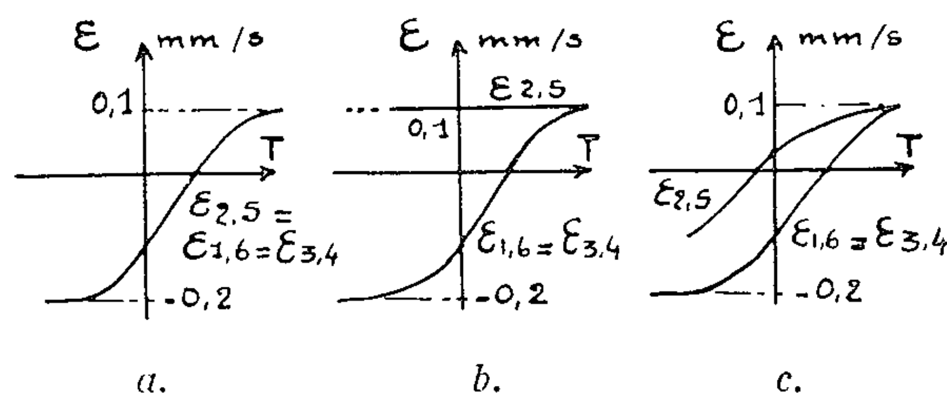
où $q = (1/e)(\partial^2 V/\partial z^2)$ est le gradient du champ électrique le long de l'axe ternaire et Q le moment quadrupolaire de l'état de 14,4 keV de ^{57}Fe. $\varepsilon(\theta)$ varie donc d'un facteur $(-1/2)$ au cours de la transition. Examinons plusieurs hypothèses concernant la façon dont tournent les spins, l'expérience devant permettre ensuite de choisir parmi elles.

Hypothèse a. — A chaque température T il existe un angle $\theta(T)$ unique pour tous les spins. Le déplacement ε observé doit alors être le même en valeur absolue quelle que soit la raie du spectre considérée.

Hypothèse b. — A chaque température T coexistent deux types d'orientations $\theta = 0$ et $\theta = \pi/2$ suivant les proportions λ_0 et $\lambda_{\pi/2}$ variables avec T. Les raies 1 et 6 ainsi que 3 et 4, théoriquement dédoublées, seront élargies et correspondront au déplacement moyen $\varepsilon_{1,6} = \varepsilon_{3,4}$ variant avec T entre $\varepsilon(0)$ et $\varepsilon(\pi/2)$. Par contre, les raies 2 et 5 ne doivent pas être dédoublées ni élargies puisque les spins dans l'état $\theta = 0$ ne leur apportent

aucune contribution : le $\varepsilon_{2,5}$ correspondant doit donc rester constant et égal à $\varepsilon(\pi/2)$ au cours de la transition.

Hypothèse c. — A chaque température T coexistent plusieurs types d'orientations dont l'une au moins diffère de o et $\pi/2$. $\varepsilon_{2,5}$ ne sera plus constant, mais sa loi de variation avec T différera de celle de $\varepsilon_{1,6} = \varepsilon_{3,4}$. L'allure des variations avec la température de $\varepsilon_{1,6}$, $\varepsilon_{2,5}$ et $\varepsilon_{3,4}$ a été représentée sur la figure 1 pour chacune des trois hypothèses précédentes.



a. *b.* *c.*

Fig. 1. — Courbes schématiques de déplacement des raies en fonction de la température.
a, avec l'hypothèse de l'angle θ unique;
b, avec l'hypothèse de la double orientation $\theta = 0$ et $\theta = \pi/2$;
c, avec l'hypothèse de *n* orientations ($n > 2$).

Résultats et interprétation. — L'étude expérimentale a été faite avec une source de ^{57}Co dans l'acier inoxydable et un cristal d'hématite de l'île d'Elbe. La disparition progressive des pics 2 et 5 lorsque la température diminue a été observée sur les spectres; l'intensité relative de ces pics mesurée à chaque température par rapport aux pics 1 et 6 est

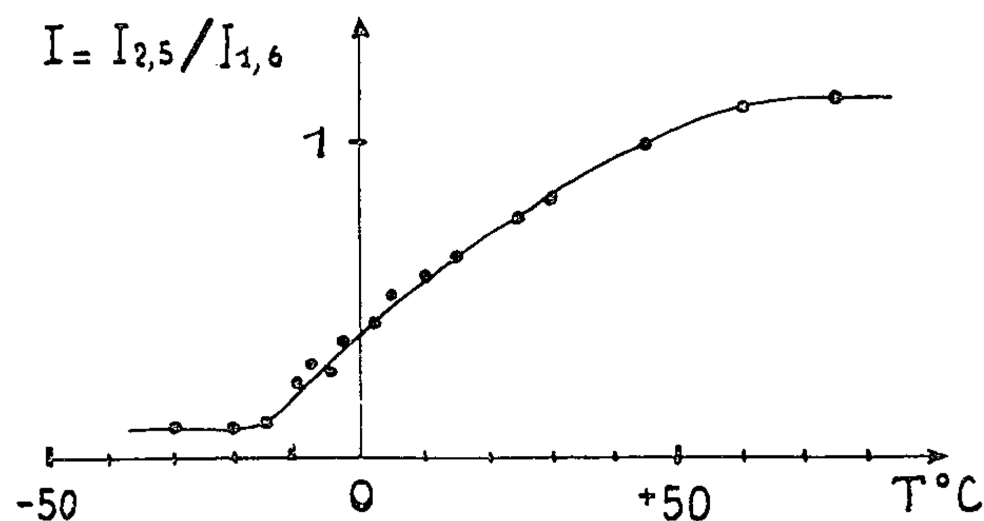


Fig. 2. — Mesures d'intensité relative des raies 2 et 5 par rapport aux raies 1 et 6.

représentée sur la figure 2. La figure 3 donne les résultats des mesures de couplage quadrupolaire suivant les différents couples de raies. La configuration expérimentale trouvée permet d'éliminer d'emblée l'hypothèse *a* puisque $\varepsilon_{2,5}$ suit une loi complètement différente de $\varepsilon_{1,6}$ et $\varepsilon_{3,4}$. Le choix entre les hypothèses *b* et *c* est moins immédiat, mais on doit retenir en définitive l'hypothèse *b*. En effet, on peut admettre que $\varepsilon_{2,5}$ reste constant de + 80 à + 5°C alors que $\varepsilon_{1,6}$ et $\varepsilon_{3,4}$ ont accompli les 2/3 de leur variation. D'autre part, l'infléchissement aux basses températures de la courbe $\varepsilon_{2,5}$ s'explique par l'existence en dessous de la transition, de résidus

de pics 2 et 5 dus à la dispersion angulaire des rayons γ autour de l'axe ternaire. Lorsque T décroît, la contribution relative aux raies 2 et 5 de ces résidus correspondant à $\varepsilon(0)$ augmente, et $\varepsilon_{2,5}$ diminue. *Ces résultats montrent qu'il n'existe pas d'orientation intermédiaire des spins entre $\theta = 0$ et $\theta = \pi/2$ au cours de la transition et qu'on ne peut retenir l'hypothèse de rotation continue des spins avancée par Lin* [3].

Il est possible, moyennant certaines hypothèses raisonnables, de déduire des courbes expérimentales les valeurs des pourcentages λ_0 et $\lambda_{\pi/2}$ des deux populations de spins à chaque température. A partir de la figure 2 donnant l'intensité relative I des pics 2 et 5 par rapport aux pics 1 et 6 on peut calculer ces pourcentages en écrivant

$$I = \frac{C_0\lambda_0 + C_{\frac{\pi}{2}}\lambda_{\frac{\pi}{2}}}{\lambda_0 + 2\lambda_{\frac{\pi}{2}}} \qquad \text{avec} \quad \lambda_0 + \lambda_{\frac{\pi}{2}} = 1,$$

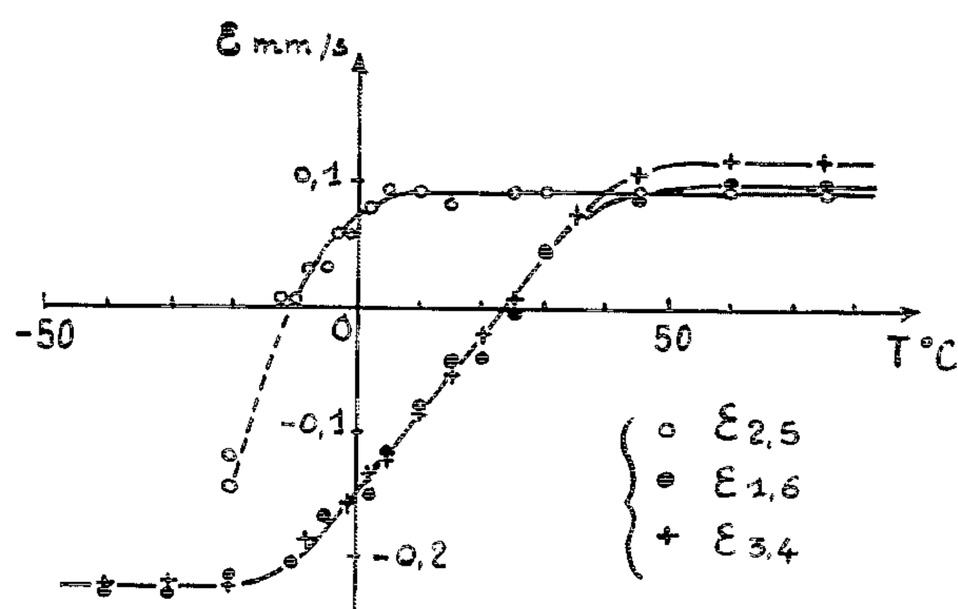


Fig. 3. — Mesures de déplacement quadrupolaire suivant les raies.

et en calculant les coefficients d'efficacité C_0 et $C_{\pi/2}$ à l'aide des valeurs limites de I de part et d'autre de la transition. D'autre part, en admettant que l'abscisse d'un pic expérimental soit le barycentre des abscisses des pics dédoublés pratiquement indiscernables, les coefficients de pondération étant pris proportionnels aux intensités de ces pics, on peut écrire

$$\varepsilon_{1,6} = \varepsilon_{3,4} = \frac{\varepsilon\left(\frac{\pi}{2}\right)\lambda_{\frac{\pi}{2}} + 2\varepsilon(0)\lambda_0}{\lambda_{\frac{\pi}{2}} + 2\lambda_0},$$

d'où une nouvelle détermination possible des pourcentages λ_0 et $\lambda_{\pi/2}$ à partir des mesures de couplage quadrupolaire. On voit sur la figure 4 que, compte tenu des approximations admises dans les formules barycentriques, l'accord est bon entre les courbes 1 et 2 représentant en fonction de la température les variations de $\lambda_{\pi/2}$ évalué suivant les deux méthodes précédentes. La courbe 3 représente le $\lambda_{\pi/2}$ calculé à partir des mesures de déplacement quadrupolaire effectuées sur un absorbant de poudre

artificielle d'hématite, la relation barycentrique étant dans le cas d'une poudre

$$\varepsilon_{1,6} = \varepsilon_{2,5} = \varepsilon_{3,4} = \frac{\varepsilon\left(\frac{\pi}{2}\right)\lambda_{\frac{\pi}{2}} + \varepsilon(0)\lambda_0}{\lambda_{\frac{\pi}{2}} + \lambda_0}, \qquad \text{soit} \quad \varepsilon\left(\frac{\pi}{2}\right)\lambda_{\frac{\pi}{2}} + \varepsilon(0)\lambda_0.$$

Ces mesures ont donné des résultats très voisins de ceux publiés par Kazuo Ono et Atsuko Ito ([4]). La comparaison des différentes courbes de la figure 4 montre que les transitions observées sur monocristal naturel et poudre artificielle d'hématite diffèrent très sensiblement.

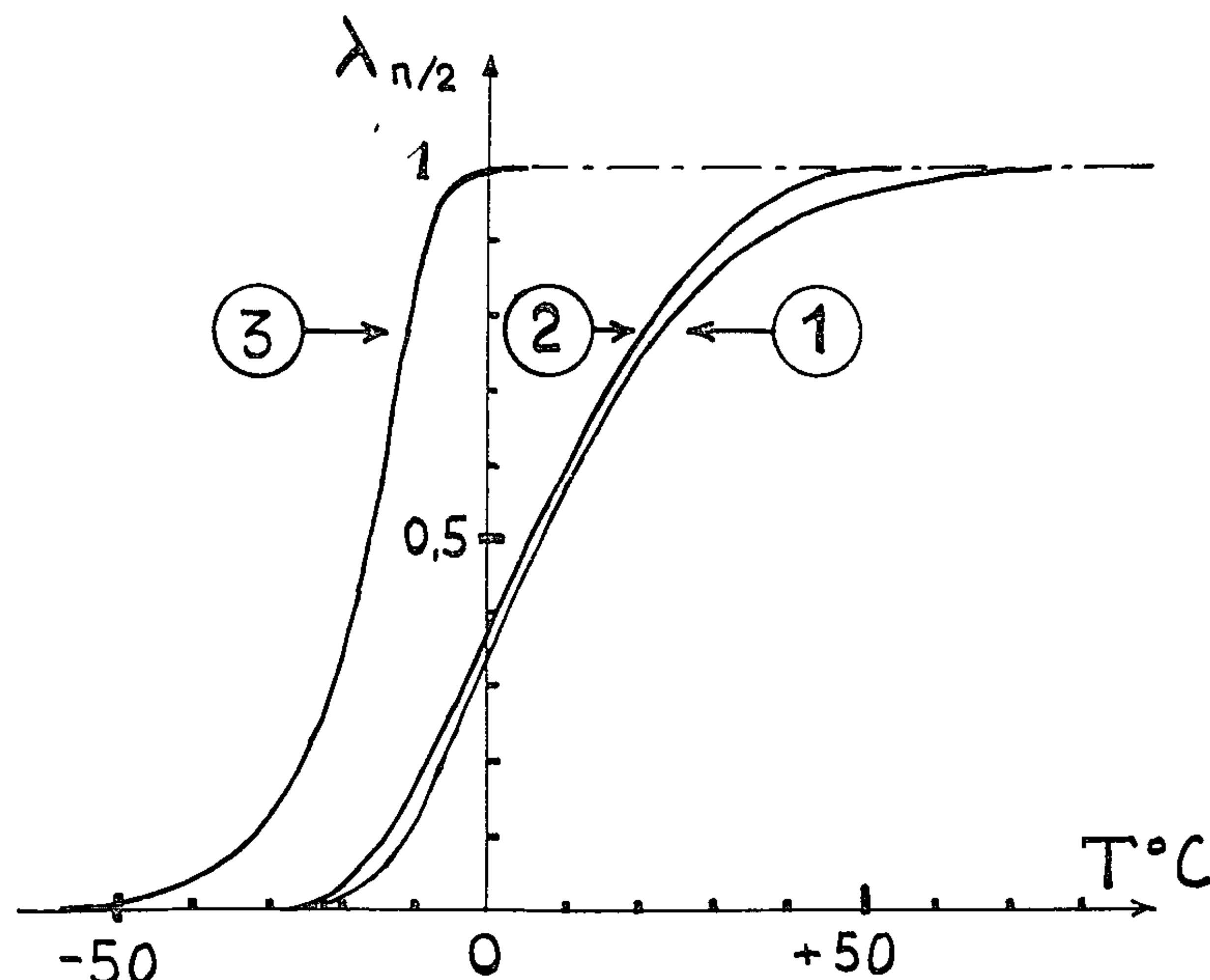


Fig. 4. — Proportion $\lambda_{\pi/2}$ des spins perpendiculaires à l'axe ternaire en fonction de la température.

Courbe 1 : Monocristal naturel ($\lambda_{\pi/2}$ déduit des mesures d'intensité).
» 2 : Monocristal naturel ($\lambda_{\pi/2}$ déduit des mesures de déplacement quadrupolaire).
» 3 : Poudre artificielle.

Le comportement magnétique de l'hématite naturelle semble lié à l'existence de défauts ferromagnétiques au sein de son réseau; il s'ensuivrait des fluctuations locales de la température de transition de Morin, et par conséquent à l'échelle macroscopique un élargissement de la zone de transition.

(*) Séance du 24 juin 1963.
([1]) A. Abragam, *L'effet Mössbauer, Physique des basses températures*, École d'Été de Physique théorique, Les Houches, 1961, Presses Universitaires de France, p. 514.
([2]) *Ibid.*, p. 534.
([3]) S. T. Lin, *J. appl. Phys.*, 31, suppl. au n° 5, 1960, p. 273 S.
([4]) Kazuo Ono et Atsuko Ito, *Technical Report of the Institute for Solid State Physics*, Tokyo, série A, n° 28, 1962.
([5]) S. T. Lin, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 1447.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Institut d'Astrophysique de Cointe-Sclessin, Belgique.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Influence des vapeurs résiduelles sur le coefficient de Hall des couches minces de bismuth, déposées par vaporisation thermique sous vide.* Note (*) de M. **Jean Salardenne**, présentée par M. Gaston Dupouy.

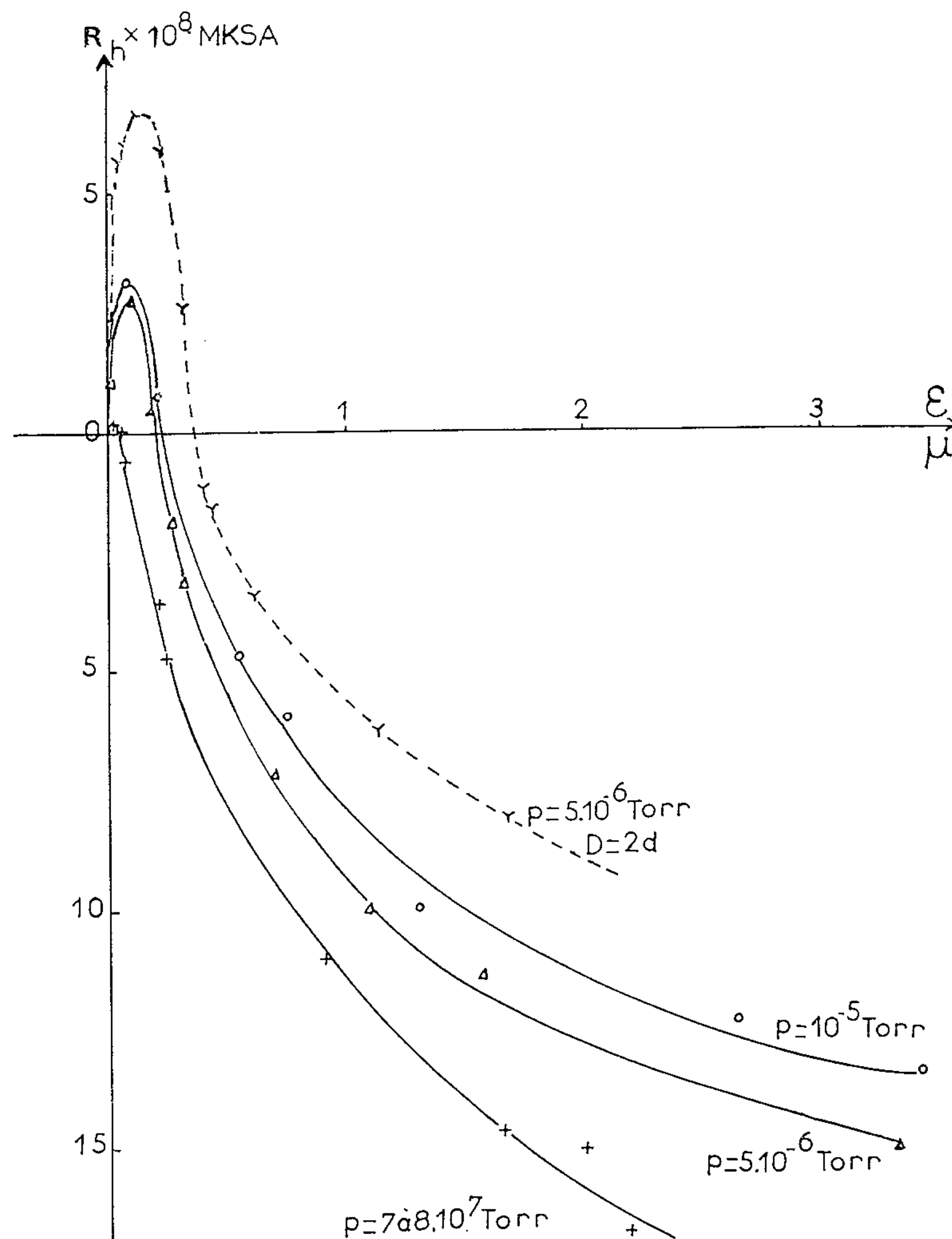
Une étude antérieure (1) a montré qu'une couche mince de bismuth maintenue à l'air, après son obtention par vaporisation sous vide élevé, a un coefficient de Hall R_H (positif ou négatif suivant l'épaisseur et les conditions de la vaporisation) qui évolue dans le temps dans le sens d'une augmentation algébrique; corrélativement la résistance de la lame diminue. Nous avons essayé d'expliquer ces variations comme une conséquence de l'adsorption de l'oxygène de l'air par le bismuth : certains atomes d'oxygène peuvent prendre alors des électrons aux atomes de bismuth et créer ainsi des « trous », ce qui expliquerait l'augmentation algébrique de R_H et la diminution de la résistance.

Dans l'enceinte à vide les vapeurs de bismuth ont, par leur état de division extrême, de grandes probabilités de rencontrer des molécules d'oxygène résiduel, et, sans doute, de les entraîner dans le dépôt; nous avons pensé que ce phénomène, intervenant lors de la vaporisation, pouvait avoir une action importante en ce qui concerne la valeur de R_H. Les expériences indiquées ci-dessous semblent confirmer cette idée.

1. Des essais préliminaires ont montré que le coefficient de Hall reste pratiquement inchangé quand on effectue la mesure immédiatement après, à l'air. Il nous était donc possible, les opérations dans l'enceinte à vide étant très délicates, d'effectuer les séries de mesures suivantes, à l'air, immédiatement après la vaporisation.

2. Sur des lames de verre servant de support, nettoyées chimiquement, puis par voie ionique, nous avons réalisé des couches minces de bismuth d'épaisseurs allant de 100 Å à quelques microns, sous des vides de moins en moins poussés. Les autres conditions de dépôt étaient les suivantes : distance creuset (tantale)-support, $d \simeq 15$ cm, vitesse d'évaporation de l'ordre de quelques centaines d'angströms par seconde. Les trois courbes en traits pleins ont été obtenues à partir de séries d'expériences réalisées successivement sous des vides de 7 à 8.10^{-7} torr, 5.10^{-6} torr et 10^{-5} torr. Nous reconnaissons, en chaque courbe, la forme habituelle (2) des courbes de variation de R_H en fonction de l'épaisseur dans le cas du bismuth. Ce qui est remarquable c'est, à mesure que la pression résiduelle devient de moins en moins faible, la translation des courbes dans le sens d'une augmentation algébrique. Si la pression est moins faible, les vapeurs de bismuth ont une plus grande probabilité de rencontrer des molécules d'oxygène résiduel, par suite, les lames obtenues ont plus de chance d'avoir des « trous » suivant le processus indiqué au début de cette Note.

3. Sous une pression de 5.10^{-6} torr des dépôts ont été réalisés sur des lames de verre maintenues à une distance $D \simeq 2d$ du creuset de tantale à partir duquel le bismuth s'évaporait. La courbe obtenue figure en pointillés sur le graphique : les valeurs de R_H concernant les couches



Courbes donnant la variation de R_H en fonction de l'épaisseur.
Courbes relatives à différentes pressions
pour $d \simeq 15$ cm (trait plein).
Courbe relative à $D \simeq 2d$ pour $p = 5.10^{-6}$ torr (en pointillés).
Mesures effectuées avec une induction $B = 0,4$ Wb/m².

minces obtenues à la distance $2d$ sont déplacées dans le sens des valeurs algébriques croissantes par rapport à celles obtenues à la distance d. Cela correspond, dans notre hypothèse, à une plus grande probabilité de rencontre d'une particule de bismuth avec les molécules d'oxygène résiduel.

4. Une couche mince de bismuth, d'épaisseur $\varepsilon = 8\,000$ Å, a été réalisée par dix dépôts successifs sous un vide maintenu pendant toute

la durée de l'opération à 5.10^{-6} torr, l'intervalle de temps entre deux dépôts successifs étant fixé à 10 mn. Son coefficient de Hall, R_H, a été trouvé voisin de zéro. Pour les dépôts réalisés en une seule évaporation sous des conditions de pression et de distance identiques, cette épaisseur ε correspond à un $R_H = -8.10^{-8}$ M. K. S. A. Ce résultat, obtenu à plusieurs reprises, vient encore renforcer l'idée de l'action possible de l'oxygène résiduel. En effet, ce sont toujours les premières vapeurs arrivant sur la lame qui ont une probabilité plus grande de rencontrer des molécules d'oxygène résiduel; quand la vaporisation est commencée, les nouvelles vapeurs se trouvent entourées par les vapeurs obtenues précédemment et les chances de rencontre avec des molécules d'oxygène sont diminuées, d'où la formation de « trous » en plus grand nombre dans le cas de la couche mince obtenue par dix dépôts successifs.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) J. Salardenne, *J. Phys. Rad.*, 23, n° 2, 1962, p. 133.

(2) Colombani et Huet, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1344.

(*Laboratoire de Physique S. P. C. N.*
et *Électrotechnique, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Directions d'éjection préférentielles d'atomes et séries de collisions focalisées dans les monocristaux de cuivre bombardés par des ions* A^+ *de* 40 keV. Note (*) de Mme **Nicole Colombie** et M. **Phan Van Chuong**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Différents monocristaux de cuivre dont la surface a une orientation simple sont bombardés avec des ions argon de 40 keV. Les atomes sont éjectés à partir de la surface de la cible avec un maximum d'intensité suivant des directions cristallographiques de grande densité. Les diagrammes des dépôts obtenus sont présentés pour différentes orientations du cristal cible; ils confirment les processus de focalisation décrits par Silsbee et Vineyard.

Les théories statistiques adoptées pour déterminer le nombre d'atomes déplacés lors de l'irradiation d'un solide par des particules, négligent, en général, le fait que le cristal a une structure ordonnée. Cette structure entraîne la formation de « séries de collisions ». Silsbee (1) a décrit un processus de focalisation de ces séries le long des directions de forte densité.

L'étude des diagrammes formés par les atomes pulvérisés provenant de monocristaux soumis à un bombardement d'ions, met en évidence des directions privilégiées d'éjection qui correspondent à ces séries de collisions focalisées.

Ce phénomène a été observé par Wehner (2) avec des ions lourds de faible énergie (inférieure à 800 eV). Plus récemment Thompson et coll. [(3), (4), (5)] ont montré l'existence des collisions focalisées lors du bombardement de cibles monocristallines par des ions de grande énergie (protons de 300 keV, A^+ et Xe^+ de 10 keV).

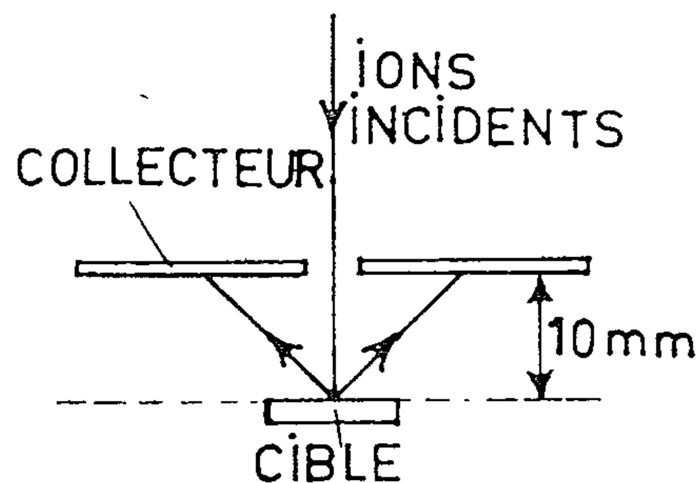


Fig. 1.

Dans le cadre de notre travail sur la pulvérisation cathodique (6), nous avons été naturellement conduits à des expériences de même nature. Nous présentons ici les résultats que nous avons obtenus par bombardement de monocristaux de cuivre.

Les cibles bombardées sont des monocristaux massifs de cuivre. Leur surface est d'environ 100 mm^2 et leur épaisseur 3 mm. Les trois

cibles étudiées sont orientées de telle sorte que leur surface est parallèle respectivement aux plans (111), (100) et (110).

Le monocristal est placé dans une enceinte où la pression reste de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure. Un faisceau d'ions A^+ de 30 μA accéléré à 40 keV est focalisé sur la cible; le spot a un diamètre voisin de 1 mm. La surface est nettoyée très rapidement par le faisceau d'ions.

Les atomes pulvérisés sont recueillis sur une plaque de verre carrée de 40 mm de côté placée à 10 mm de la surface de la cible. Ce collecteur est percé d'un trou central de 2 mm de diamètre destiné au passage des ions incidents (*fig.* 1).

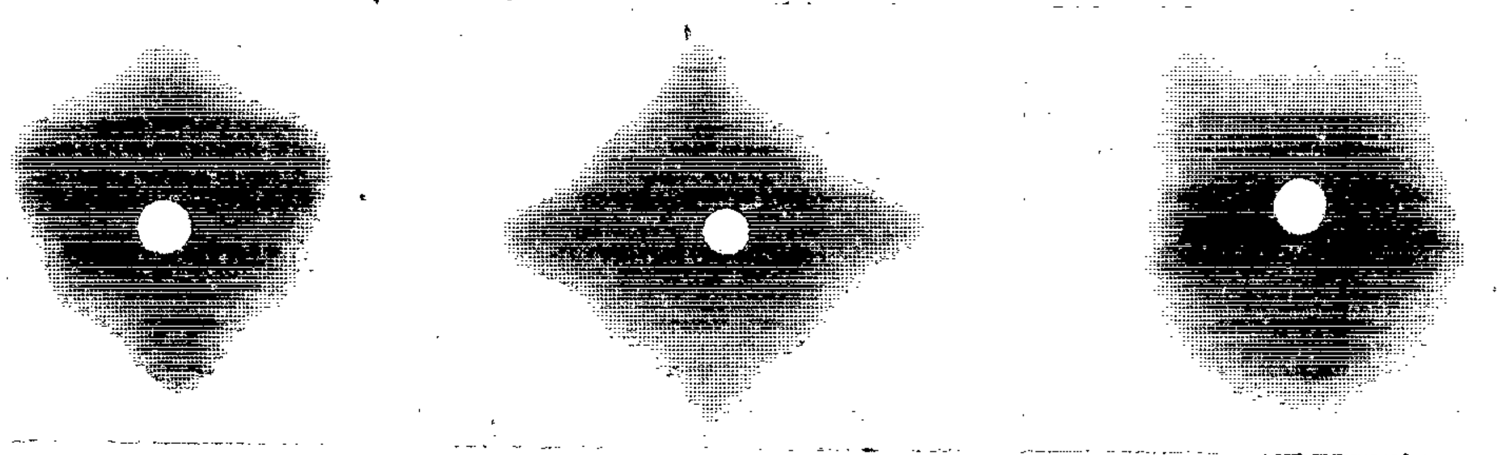


Fig. 2 *a*. Plan (111). Fig. 2 *b*. Plan (100). Fig. 2 *c*. Plan (110).

Fig. 2. — Diagrammes obtenus en bombardant des monocristaux de cuivre avec des ions A^+ de 40 keV.

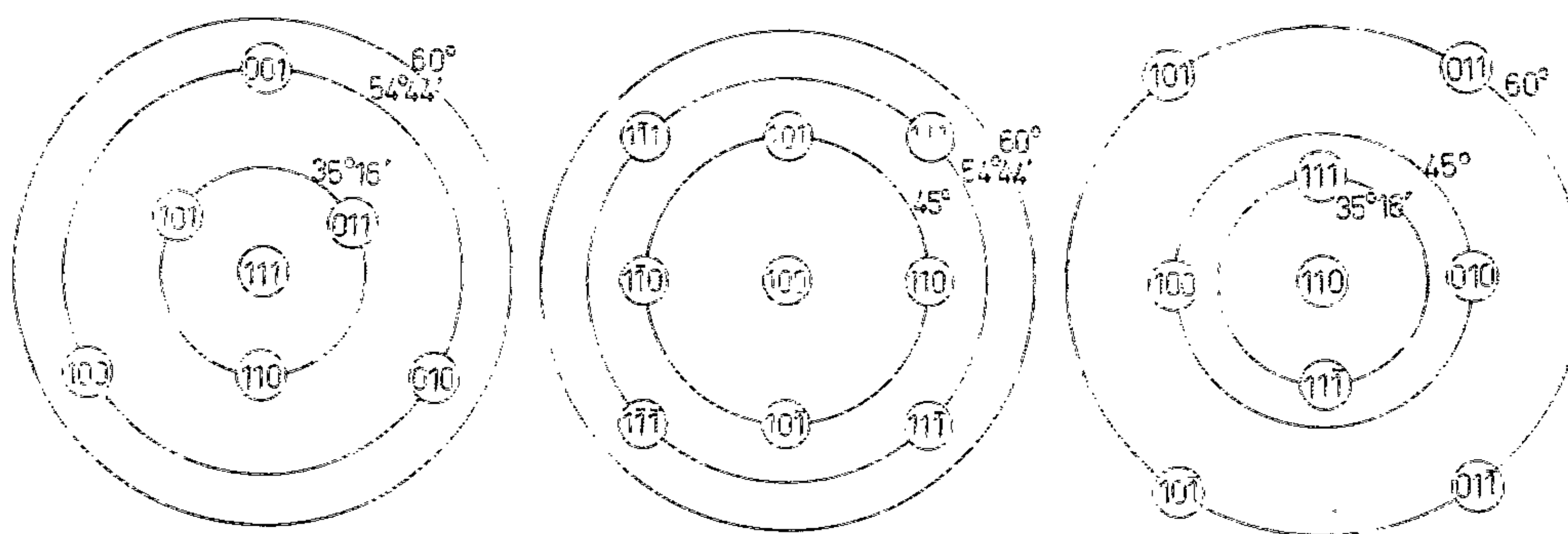


Fig. 3 *a*. Plan (111). Fig. 3 *b*. Plan (100). Fig. 3 *c*. Plan (110).

Fig. 3. — Projection gnomonique des directions principales sur trois plans respectivement parallèles aux trois plans cristallographiques.

Après un bombardement d'une vingtaine de minutes, un dépôt très visible à l'œil est produit sur le verre. Les figures 2*a*, 2*b* et 2*c* montrent les dépôts obtenus avec les trois cibles citées (7). Les figures 3*a*, 3*b* et 3*c* sont les projections coniques (le sommet du cône étant le point d'impact sur la cible) des directions principales sur trois plans respectivement parallèles aux faces (111), (100) et (110). Le rapprochement entre les

figures 2 et 3 met immédiatement en évidence l'éjection préférentielle des atomes suivant trois directions cristallographiques : (110), (100) et (111).

La première de ces directions est prépondérante; pour celle-ci le processus de focalisation est celui décrit par Silsbee. D'après cet auteur, la condition de focalisation de collisions le long d'une rangée d'atomes est $d < 4R$, les collisions étant considérées comme ayant lieu entre sphères dures de rayon R (d, distance interréticulaire). Cette condition montre que, dans un cristal cubique à faces centrées, la chaîne [110] est la plus favorable.

Pour les séries [100] et [111], un processus de focalisation différent a été proposé par Gibson et ses collaborateurs, puis repris par Nelson et Thompson. Ces auteurs suggèrent que les collisions suivant ces directions sont « focalisées » du fait de la présence des atomes voisins ([8]). Le trajet maximum R_f correspondant à ces séries a été calculé par Nelson et coll. ([4]); les valeurs très faibles trouvées pour R_f^{100} et R_f^{111} par rapport à R_f^{110} expliquent la prépondérance de l'éjection suivant la direction (110).

(*) Séance du 17 juillet 1963.

([1]) R. H. SILSBEE, *J. Appl. Phys.*, 28, n° 11 1957, p. 1246-1250.

([2]) G. K. WEHNER, *Phys. Rev.*, 102, 1955, p. 690-704.

([3]) M. W. THOMPSON, *Phil. Mag.*, 4, n° 37, 1959, p. 139.

([4]) R. S. NELSON et M. W. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc.*, A, 259, 1961, p. 458-479.

([5]) R. S. NELSON et M. W. THOMPSON, *Phil. Mag.*, 7, n° 80, 1962, p. 1425-1428.

([6]) N. COLOMBIÉ, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2108.

([7]) La surface de la cible correspondant au diagramme 2 *c* fait un angle de quelques degrés avec le plan (110); il en résulte que deux des quatre taches correspondant aux éjections suivant les directions (110) à 60° de la normale sont masquées.

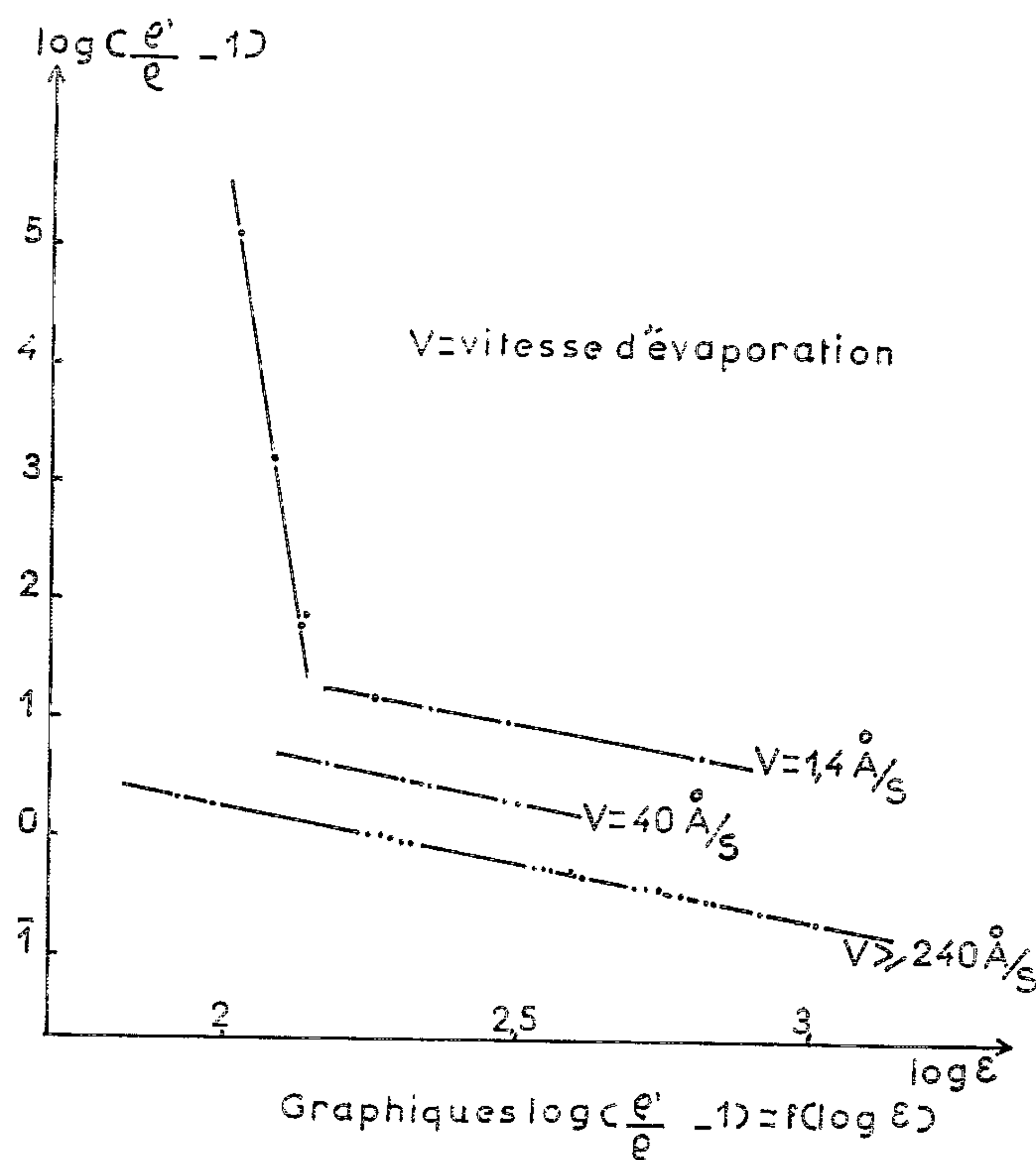
([8]) J. B. GIBSON, A. N. GOLAND, M. MILGRAM et G. H. VINEYARD, *Phys. Rev.*, 120, n° 4, 1960, p. 1229-1253.

(*Laboratoire de Physique du Solide, Faculté des Sciences de Toulouse.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Détermination du libre parcours moyen des électrons dans l'or, par l'étude de la conductibilité de lames minces de ce métal, en fonction de l'épaisseur de ces lames.* Note (*) de M. **Bui Dinh-Vuong**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans le cas des lames continues, suffisamment minces pour que le libre parcours moyen des électrons, λ, soit grand devant l'épaisseur ε, Dingle [1] a montré que la fonction $\log[(\rho'/\rho)-1] = f(\log \varepsilon/\lambda)$, ρ étant la résistivité du métal à l'état massif, ρ' celle de la lame mince, est pratiquement une droite dont la pente négative a une valeur bien définie.

Il est possible de réaliser des lames minces continues, malgré leur faible épaisseur, satisfaisant ainsi aux exigences de la théorie de Dingle, en déposant la couche métallique sur des supports maintenus à très basses températures [2]. Le même résultat peut être obtenu à la température



Graphiques $\log\left(\frac{\rho'}{\rho}-1\right) = f(\log \varepsilon)$

LAMES D'OR

ordinaire, si la vitesse de projection est suffisamment élevée : Reynolds et Stilwell [3], utilisant des vitesses de l'ordre de 500 à 1000 Å/s, ont vérifié expérimentalement la validité de la théorie de Dingle dans le cas de l'argent et du cuivre.

En utilisant les résultats obtenus avec des vitesses de projection élevées, nous avons essayé d'appliquer la théorie de Dingle à la détermination du libre parcours moyen des électrons dans l'or.

Les supports utilisés étaient des lames de verre, nettoyées d'abord par voie chimique (bain d'acide nitrique concentré, rinçage abondant à l'eau distillée, puis à l'alcool absolu et séchage en étuve), puis par voie ionique. Une couche d'argent, très épaisse, déposée sous 10^{-5} torr constituait les électrodes. Un sillon était tracé dans cette couche, la lame mince à étudier était ensuite déposée sur ce sillon, sous une pression de 10^{-6} torr. Les épaisseurs ε étaient déduites de la différence de masses, avant et après dépôt, d'une lame témoin, les masses étant déterminées à l'aide d'une balance sensible au 1/100 de milligramme.

A mesure que la vitesse de projection augmente, les graphiques $\log[(\rho'/\rho)-1]=f(\log \varepsilon/\lambda)$, comme l'indique la figure, se rapprochent de la droite théorique de Dingle, et se superposent à elle, lorsque la vitesse est suffisamment élevée. En ces conditions, on peut estimer que les couches minces sont suffisamment continues pour satisfaire aux conditions de Dingle, et, ayant les valeurs de $\log[(\rho'/\rho)-1]$, ρ par les tables, ρ' par nos mesures, nous avons pu déduire, de la droite théorique $\log[(\rho'/\rho)-1]=f(\log \varepsilon/\lambda)$, les valeurs correspondantes de $\log \varepsilon/\lambda$ c'est-à-dire, puisque nous connaissons les valeurs de ε par nos expériences, la valeur de λ elle-même.

Les valeurs de λ pour l'or, ainsi obtenues, varient entre 390 et 460 Å et concordent assez bien avec la valeur calculée à partir de la théorie, soit 410 Å.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) DINGLE, *Proc. Roy. Soc. London*, 201, 1950, p. 545.
(2) ANDREW, *Proc. Roy. Soc. London*, 62, 1949, p. 77.
(3) REYNOLDS et STILWELL, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 418.
(4) KITTEL, *Solid. State Physics*, p. 240.

(*Laboratoire de Physique S. P. C. N., et d'Électrotechnique, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur l'épitaxie naturelle du dioxyde d'uranium et de la fluorine.* Note (*) de M. **Parviz Assadi** et Mme **Colette de Rango**, présentée par M. Jean Wyart.

Par l'autoradiographie et la microscopie électronique on met en évidence un arrangement épitaxique de ces deux minéraux, dont on donne une explication théorique.

Les zones colorées des monocristaux de fluorine-antozonite ont une disposition liée à la symétrie cubique. La coloration de ces zones est due à la création de centres de couleur par irradiation de couches très minces d'oxyde d'uranium disposées sur la surface de la fluorine suivant les figures de croissance ou dispersé dans la masse de celle-ci. Cet oxyde opaque est très rarement visible au microscope optique [1].

Pour mettre en évidence, d'une manière précise, l'arrangement de l'oxyde UO_2 dans la fluorine, nous avons utilisé les méthodes suivantes :

a. L'autoradiographie a été utilisée avec des plaques nucléaires de particules α appliquées pendant 40 jours sur des sections polies d'une fluorine-antozonite très foncée, à la température de 5°C. Les microphotographies 1, 2 et 3 représentent des figures les plus significatives de ces plaques nucléaires.

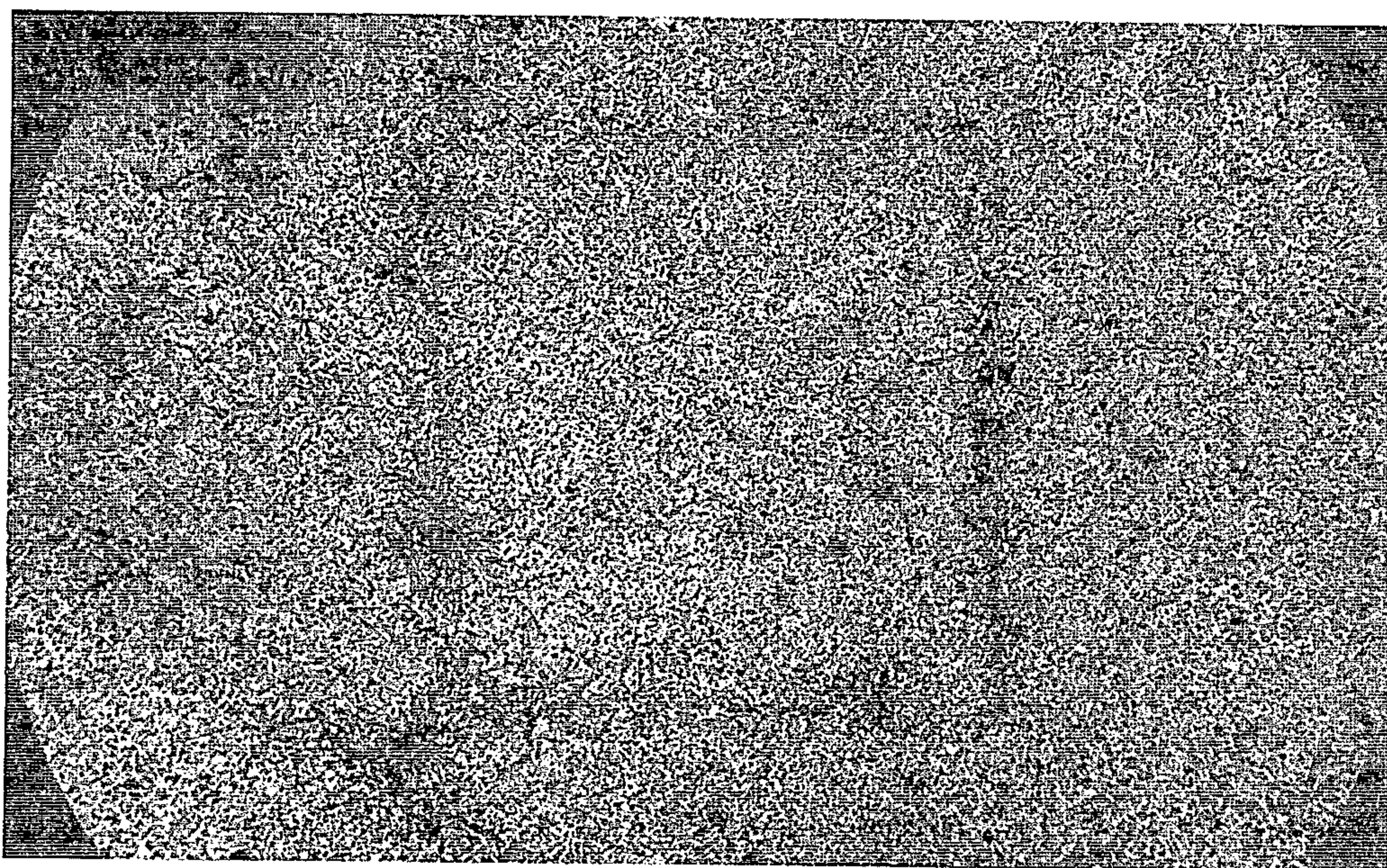


Fig. 1. — Plan (100) ($G \times 100$).

b. Par les méthodes usuelles de la microscopie électronique à partir de section polie de variété très foncée de cette fluorine, attaquée au préalable

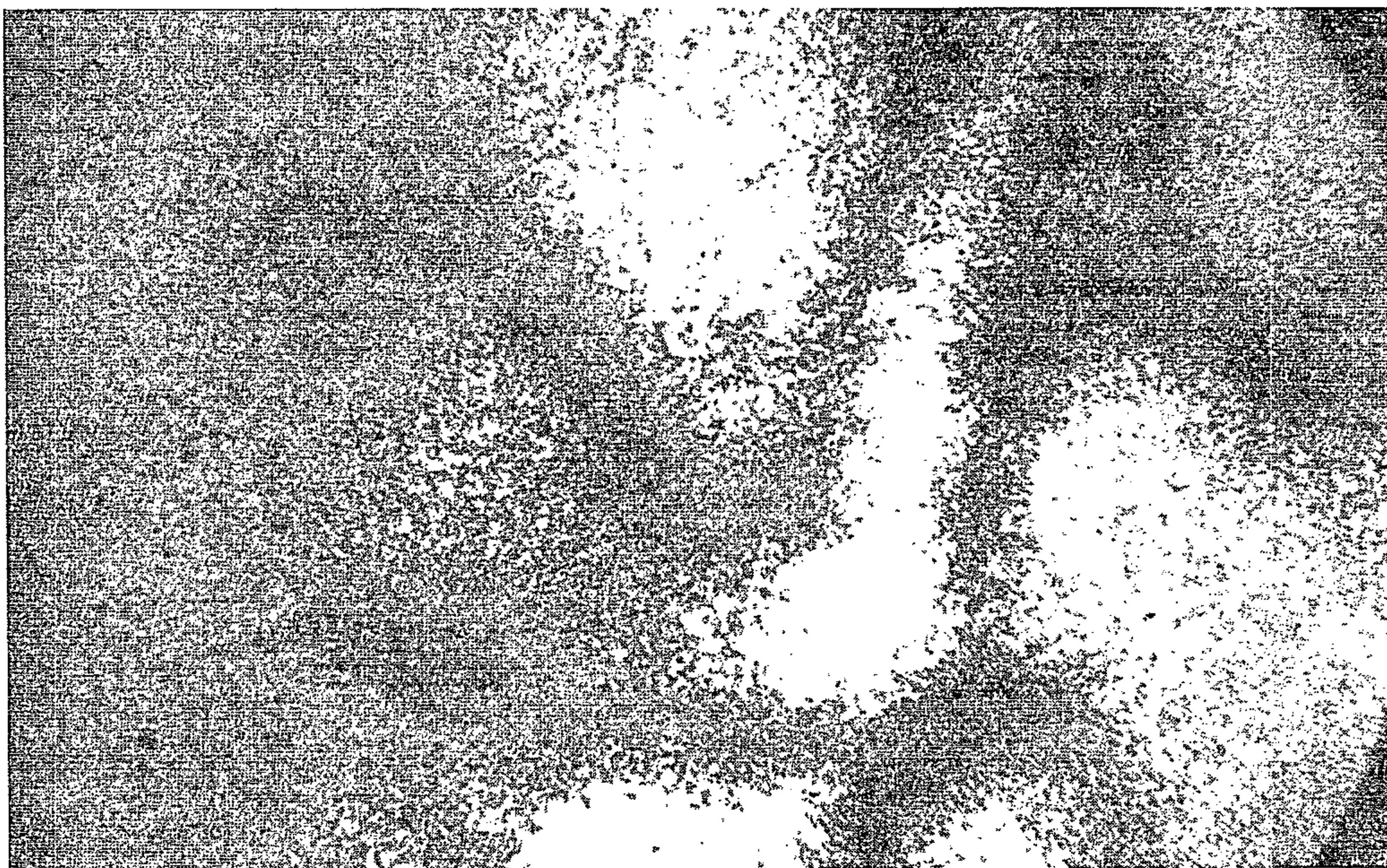


Fig. 2. — Plan (111) (G × 100).

durant 30 s environ à l'acide nitrique concentré, nous avons obtenu la micrographie 4.

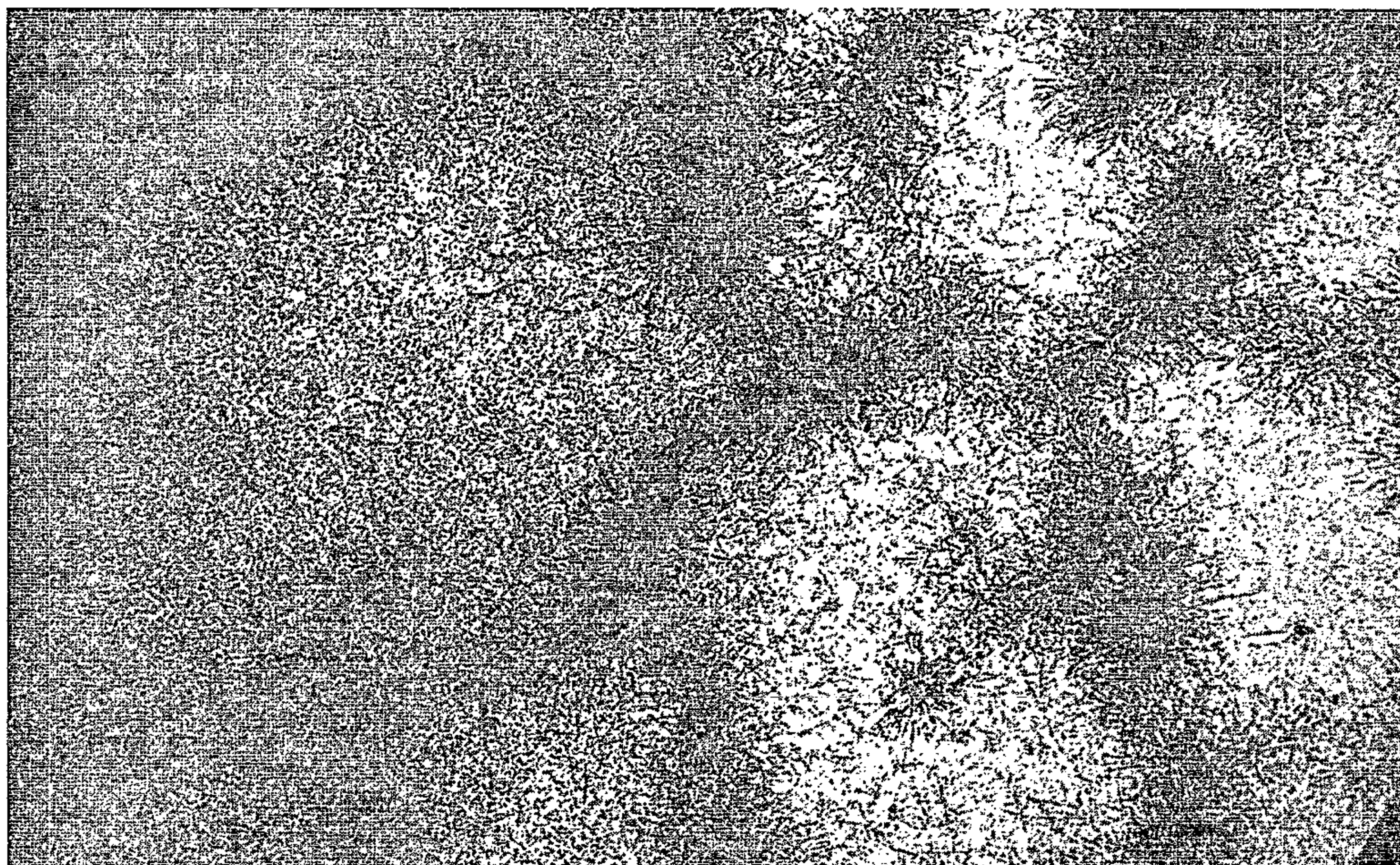


Fig. 3. — Texture alvéolaire (G × 100).

Comme le montre l'ensemble de nos clichés, la fluorine est constituée d'une mosaïque de petits blocs, légèrement déplacés les uns par rapport aux autres, cimentés par le dioxyde d'uranium. Ces jonctions sont parallèles à des plans réticulaires de notation simple; elles révèlent les défauts de structure et caractérisent la fluorine-antozonite.

D'après l'analyse fluorimétrique d'un nombre assez grand d'échantillons de cette fluorine la teneur moyenne en uranium est de l'ordre de 175.10^{-6} et les figures précédentes montrent que la répartition de UO_2 est hétérogène, phénomène comparable à ce qu'on considère actuellement comme un désordre ordonné.



Fig. 4.

L'épaisseur des couches du dioxyde d'uranium qui se répètent dans le réseau de la fluorine est toujours très limitée comme s'il s'agissait de films d'adsorption.

Comme on l'observe dans un grand nombre de substances cristallisées, l'impureté UO_2 se distribue dans les dislocations du réseau de la fluorine.

La géométrie de disposition de ces dislocations est simple quand les cristaux sont bien développés, plans (100) et (111), tandis que dans la fluorine dont les formes sont moins bien développées, les joints des deux minéraux créent une texture alvéolaire qui rappelle en quelque sorte la polygonisation.

L'association des deux minéraux obéit aux lois de l'épitaxie qui s'explique par la similitude de leur structure atomique.

On a montré (²) que le recuit de la fluorine-antozonite et l'oxydation de UO_2 fournit un uranate de calcium Ca $(UO_2)O_2$ qui s'oriente épitaxiquement sur la fluorine.

(*) Séance du 22 juillet 1963.
(¹) P. ASSADI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3713.
(²) P. ASSADI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 963.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,*
Faculté des Sciences, Paris
et *Service de Microscopie électronique, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Modifications des phénomènes de diffraction des rayons X, par la présence d'impuretés de substitution, dans les cristaux de silicium.* Note (*) de M. **Jacques Burgeat**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans le cadre général de la recherche des défauts cristallins dans les semi-conducteurs, nous avons été amenés à entreprendre une étude systématique de l'influence, sur les phénomènes de diffraction des rayons X, des impuretés substitutionnelles dans le silicium.

Nous avons étudié plus particulièrement l'effet du bore dans le silicium, en répartition uniforme (dopage au moment du tirage) d'une part, puis introduit par diffusion.

Les modifications éventuelles des phénomènes de diffraction des rayons X sont observées sur la courbe de double réflexion 400 du silicium, obtenue à l'aide d'un diffractomètre à deux cristaux, construit pour cette étude. La longueur d'onde utilisée est la raie caractéristique CuKα. Le diffractomètre double est utilisé dans la disposition où les deux cristaux, identiques, sont parallèles. Les mesures d'intensité sont faites à l'aide d'un compteur à scintillation, suivi d'un discriminateur d'amplitude, d'un compteur numérique et d'un enregistreur; ce montage a l'avantage d'avoir une linéarité parfaite et un fond continu pratiquement nul.

La courbe de référence est obtenue sur du silicium de grande perfection cristalline (aucune dislocation) et de haute pureté ([1]). L'étude d'un cristal uniformément dopé au bore, avec une concentration atomique voisine de 10^{-3} montre peu de différence avec les résultats obtenus sur un cristal parfait; le tableau I donne ces résultats. Nous avons montré également qu'il en était de même pour d'autres impuretés de substitution ([2]).

Tableau I.

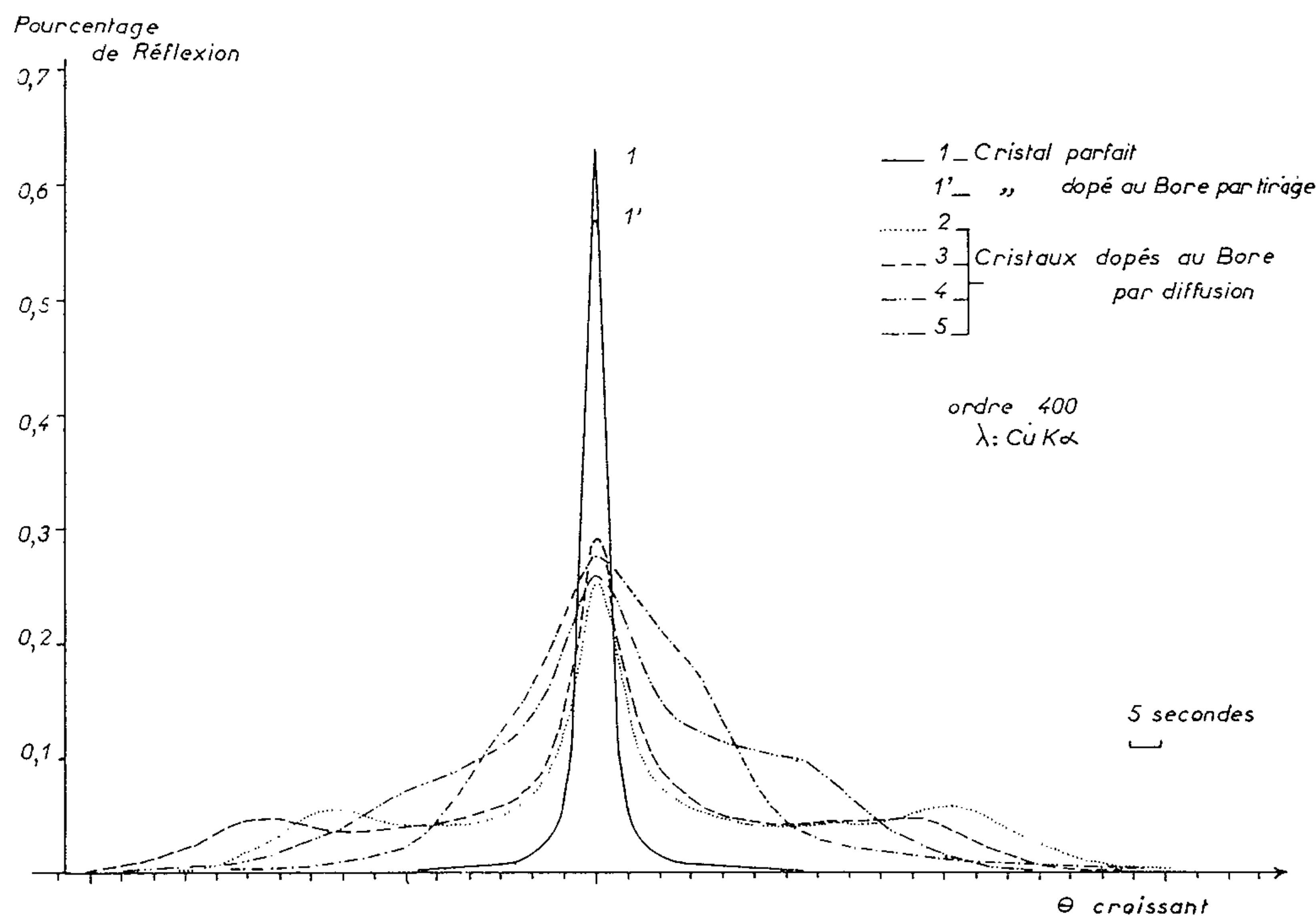
Cristal.	Pouvoir réflecteur de double réflexion (10^{-5} rad).	Largeur de courbe à mi-hauteur (s).	Pourcentage de réflexion ou hauteur de courbe (%).	Impureté.	Concentration atomique des impuretés.
Parfait..........	1,747	4,45	64	Haute pureté	$<10^{-7}$
Dopé...........	1,741	4,90	58,5	Bore	$9,3.10^{-4}$

Dans le cas d'un dopage au bore par diffusion les modifications sont beaucoup plus importantes. Une expérience préliminaire faite par A. Authier et G. Tsoucaris, a montré un important élargissement de la réflexion de la raie MoKα sur les plans (111) d'un silicium dopé au bore par diffusion, le même échantillon étudié par nos soins avec CuKα donnait une courbe voisine de celle d'un cristal parfait.

Nous avons entrepris une étude systématique de quelques échantillons de silicium dopés au bore par diffusion, avec une profondeur de diffusion comparable à la profondeur de pénétration des rayons X. Le silicium

choisi, pour préparer ces échantillons, avait une résistivité de l'ordre de 70 Ω-cm, type N, soit une concentration atomique d'impuretés résiduelles de l'ordre de 10^{-8}. Quatre échantillons ont été préparés, avec une concentration atomique superficielle voisine de 5.10^{-2} et avec les profondeurs de jonction suivantes : 4,2; 6,2; 11,1 et 22,8 μ. La diffusion du bore est faite en phase gazeuse et la fonction de répartition de l'impureté diffusée, est la fonction d'erreur complémentaire ([3]).

Chaque échantillon est scié en deux pour constituer la paire de cristaux identiques nécessaires au diffractomètre double, la réflexion étudiée est toujours 400 avec la radiation CuKα. Le tableau II montre les résultats obtenus sur ces échantillons, l'ensemble des courbes de double réflexion obtenues est représenté par la figure ci-dessous.



Courbes de double réflexion de cristaux de silicium.

TABLEAU II.

Courbe.	Profondeur de jonction (μ).	Concentration atomique superficielle de l'impureté.	Pouvoir réflecteur de double réflexion (10^{-5} rad).	Largeur à mi-hauteur (s) de la courbe centrale.	Pourcentage de réflexion ou hauteur de courbe (%).
2	4,2	$1,8.10^{-2}$	3,83	11,8	24,5
3	6,2	4 »	3,79	9,9	29,5
4	11,1	4 »	4,62	23,7	25,0
5	22,8	6 »	4,58	32,6	28,0
	2,43	$1,2.10^{-3}$	2,78	6,4	31,0

On note surtout l'augmentation du pouvoir réflecteur et de la largeur de courbe et, pour les faibles profondeurs de jonctions, on remarque un élargissement considérable de la base de la raie avec l'apparition de réflexions secondaires éloignées de la réflexion principale d'une distance de 40 à 50 s. Un cinquième échantillon préparé avec une concentration atomique superficielle plus faible, voisine de 10^{-3}, et une profondeur de jonction de 2,4 μ donne une courbe de double réflexion d'aspect identique aux courbes 2 et 3. Les autres caractéristiques de ce dernier échantillon sont précisées dans la dernière ligne du tableau II.

On essaiera dans la suite de l'étude de donner une explication théorique des phénomènes observés.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) Silicium fourni par W. C. Dash de General Electric Cy.

(2) J. Burgeat, J. Devaux et J. Primot, *Influence des défauts de réseaux sur la courbe de double réflexion obtenue à l'aide d'un diffractomètre à deux cristaux* (*Symposium consacré aux progrès récents dans les méthodes théoriques et expérimentales de recherche des défauts de réseaux*, Munich, 28-31 juillet 1962).

(3) Les opérations de diffusion sont faites au Département P. C. M. du Centre National d'Études des Télécommunications dans le service de M. Chappey et Mlle Dauge.

(*Centre National d'Études des Télécommunications,*
Département Physique, Chimie, Métallurgie,
Issy-les-Moulineaux, Seine.)

NEUTRONIQUE. — *Section efficace totale du phosphore pour des neutrons de* 830 *à* 1200 keV. Note (*) de MM. **Jean Cabe**, **Michel Laurat** et **Pierre Yvon**, présentée par M. Francis Perrin.

L'utilisation successive de la technique du temps de vol pour mesurer avec précision quelques sections efficaces moyennes ($\Delta E = 10$ keV) et d'un faisceau direct sans modulation pour obtenir une très haute résolution en énergie ($\Delta E = 4$ keV) et un bon rendement, sur un Van de Graaff de 2 MeV, nous a permis de mesurer la section efficace totale du phosphore pour des neutrons de 830 à 1200 keV avec une erreur moyenne de 3 %. La courbe de variation présente de nombreux niveaux nettement séparés.

Nous avons mesuré la section efficace totale du phosphore pour des neutrons d'énergie comprise entre 830 et 1200 keV. Cette plage inexplorée à notre connaissance présente l'intérêt de s'insérer entre la zone des résonances bien séparées et une zone où la structure fine est mal résolue. Deux expériences successives, l'une utilisant la méthode du temps de vol avec une cible de tritium de 6 keV d'épaisseur, l'autre utilisant le faisceau de protons non modulé tombant directement sur une cible de 3 keV de dispersion en énergie, nous ont permis cette mesure. Le temps de vol ne nous permettait pas l'utilisation de cibles très minces, mais nous a donné une bonne valeur du bruit de fond et une excellente valeur moyenne de la section efficace. L'utilisation du faisceau tombant directement sur la cible nous a permis l'emploi de cibles très minces, tout en conservant un taux de comptage du moniteur et du détecteur neutron satisfaisant. La détermination de la résolution de l'ensemble dans la seconde méthode, a été faite à l'aide d'une mesure sur le soufre. La résonance qui existe aux environs de 588 keV et dont la largeur $\Gamma_n \sim 1$ keV a été mise en évidence. La largeur à mi-hauteur indique une résolution expérimentale de 5 keV.

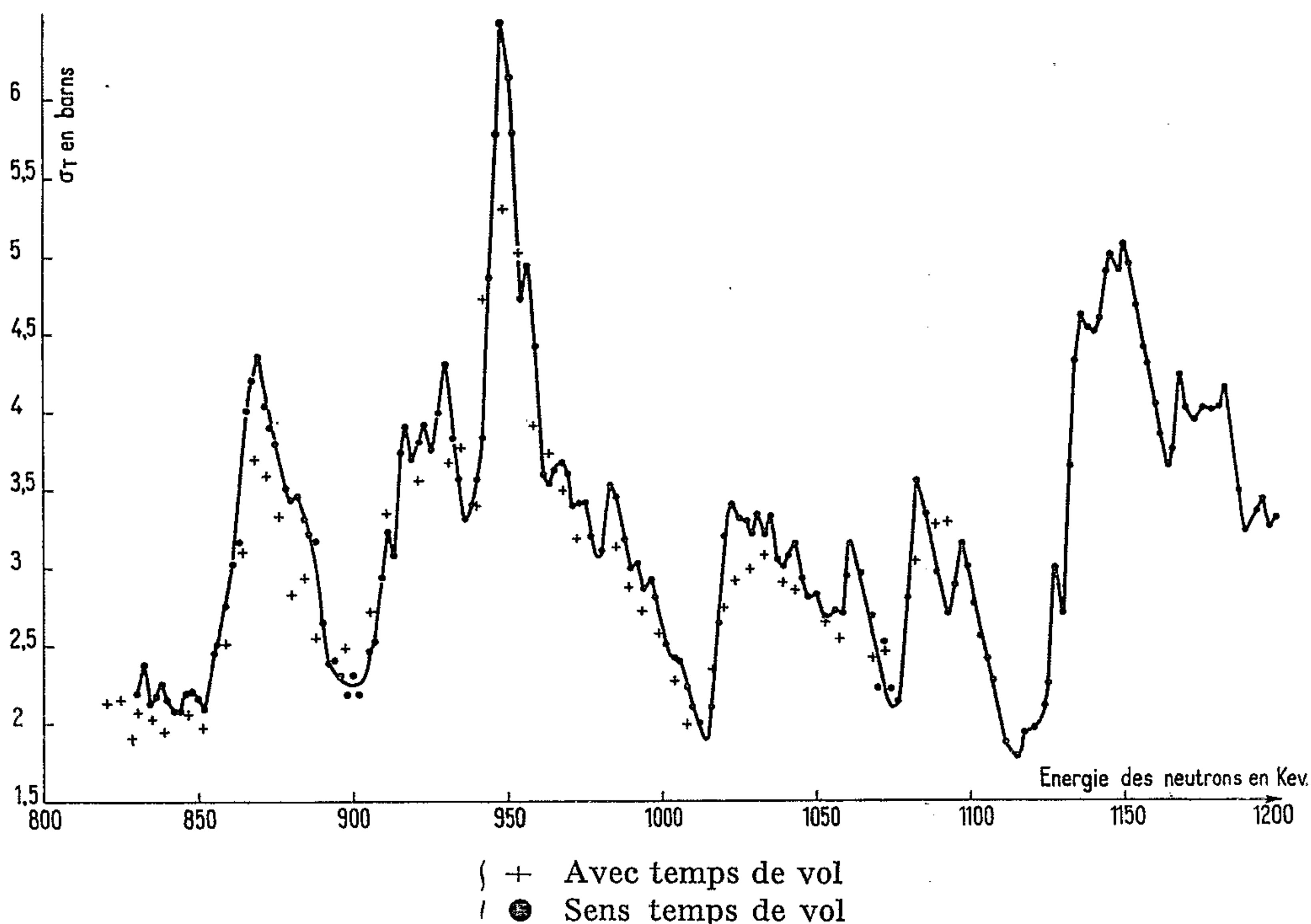
Dispositif expérimental. — Les neutrons que nous utilisons sont obtenus par la réaction $T(p, n)^3He$ en bombardant par des protons une cible de tritium adsorbé dans du titane. Ces protons sont accélérés par un Van de Graaff de 2 MeV qui nous donne un faisceau défini à ± 1 keV. La détermination de l'énergie des protons se fait à l'aide d'un gaussmètre à résonance nucléaire associé à un fréquencemètre.

Les neutrons sont détectés par un cristal de stilbène $1 \times 1{,}5$ pouce couplé à un photomultiplicateur 56 A. V. P. Il comporte une sortie rapide et deux sorties lentes, dont une discrimination de forme neutron-γ et une voie linéaire provenant de la 13e dynode. Dans le cas de la méthode du temps de vol, la voie rapide sert de « start » pour le convertisseur temps-amplitude, le « stop » étant donné par le signal de référence de la modulation. La voie lente, ouvrant la porte d'un sélecteur multicanaux, n'est autre que celle de la discrimination neutron-γ. Dans la seconde méthode, les signaux provenant des deux voies lentes passent après amplification

dans un discriminateur puis dans un sélecteur lent de coïncidences (temps de résolution de 3.10^{-7} s).

Le moniteur est un compteur Mac-Kibben. Il voit la cible sous un angle de 90° relativement à la direction du faisceau de protons.

Résultats de nos mesures. — La mesure de la section efficace totale du phosphore se ramène à celle du coefficient de transmission d'un échantillon bien défini. Il a été choisi de dimensions telles que la transmission soit de l'ordre de 50 %. Nous avons utilisé du phosphore rouge placé à l'intérieur de récipients en acier inoxydable.



+ Avec temps de vol
● Sens temps de vol

La courbe en trait plein a pour but unique de faciliter la lecture.
La grandeur de l'intervalle d'erreur a été indiquée à l'énergie 900 keV.

Les résultats donnés sur la figure 1 sont corrigés du bruit de fond et des diffusions élastiques. L'erreur statistique est de 3 %.

Conclusion. — Une bonne valeur de la section efficace peut être obtenue grâce à la grande efficacité des détecteurs à scintillation pour les neutrons d'énergie supérieure à 600 keV, qui permet de réduire les erreurs statistiques. L'utilisation d'une discrimination neutron-γ diminue l'importance du bruit de fond et, par suite, l'erreur sur son estimation. Une bonne géométrie évite aussi une erreur sur la correction de diffusion élastique. De plus, une bonne résolution en énergie permet de mesurer avec précision les variations de la section efficace et de mettre en évidence de nombreux niveaux.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire des dérivés propargyliques des éléments des colonnes* IV *b*, V *b et* VI *b*. Note (*) de Mme **Marie-Paule Simonnin**, transmise par M. Georges Champetier.

Les spectres R. M. N. des composés de type $(C_6H_5)_{n-1}M—CH_2—C\equiv CH$ (M = O, N, S, Se, Te, As, Si, Sn) ont été déterminés dans le tétrachlorure de carbone, à 60 MHz. Les constantes de couplage et les déplacements chimiques à dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone, du proton acétylénique et des protons du groupe méthylène, montrent une forte influence de l'électronégativité de l'hétéroatome.

Différents auteurs [(1), (2), (3)] ont étudié les spectres de résonance magnétique nucléaire de divers dérivés propargyliques, principalement des halogénures de propargyle (2), et ont montré que ces spectres étaient du type A_2X. Les constantes de couplage spin-spin J_{AX} observées sont comprises entre 2,5 et 2,8 Hz. La résonance du proton acétylénique donne un triplet 1.2.1, et celle des protons du groupe méthylène donne un doublet 1.1.

Au cours de ce travail nous avons étudié les spectres de résonance protonique de dérivés propargyliques de type $(C_6H_5)_{n-1}M—CH_2—C\equiv CH$, où M désigne un élément de valence *n* des colonnes IV *b*, V *b* et VI *b* de la classification périodique.

Les spectres ont été enregistrés à 60 MHz avec un appareil Varian A.60. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million, par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne.

Les positions des bandes variant avec la nature du solvant et avec la concentration de la solution (4), nous avons utilisé un solvant inerte, le tétrachlorure de carbone, et déterminé pour tous les composés les déplacements chimiques à dilution infinie dans ce solvant.

Les constantes de couplage ont été mesurées sur les liquides purs, dans le cas d'échantillons liquides, et sur des solutions de différentes concentrations dans le tétrachlorure de carbone : dans aucun cas, nous n'avons observé de variations appréciables du couplage avec la dilution. Dans le cas des dérivés du carbazole et de la phénothiazine, où la solubilité dans le tétrachlorure de carbone est très faible, nous avons également mesuré le couplage dans des solutions dans le deutérochloroforme.

Tous les produits utilisés étaient purs, et ne présentaient pas de bandes R. M. N. attribuables à des impuretés, sauf la diphénylpropargylamine qui contenait un peu de diphénylamine, et la diphénylpropargylarsine qui contenait 18 % d'isomère allénique. Dans le cas du phénylpropargyltellure, les mesures ont été faites sur un mélange ne contenant que 6 % de forme propargylique et 94 % d'isomère allénique : les valeurs correspondant à ce composé doivent donc être considérées avec beaucoup de réserves.

Les principaux résultats expérimentaux sont reproduits dans le tableau I.

TABLEAU I.

Composé. $(C_6H_5)_{n-1}M—CH_2—C≡CH$...	Déplacement chimique à dilution infinie dans CCl_4. Réf. : T. M. S. interne. (± 0,02). δ_A (10^{-6}).	δ_X (10^{-6}).	$\delta_{int} = \delta_A - \delta_X$.	Constante de couplage (± 0,1). — J_{AX} (Hz).	Électronégativité de l'atome M. E (Pauling).	E (Pritchard-Skinner).	E (Huggins).
$C_6H_5—O—CH_2—C≡CH$......	4,63	2,35	2,28	2,4	3,5	3,48	3,50
$(C_6H_5)_2N—CH_2—C≡CH$ [10]...	4,35	2,09	2,26	2,4	3,0	-	3,05
(φ, φ) >$N—CH_2—C≡CH$ [10].	4,93	2,11	2,82	2,5	3,0	-	3,05
S< (φ, φ) >$N—CH_2—C≡CH$ [10].	4,44	2,32	2,12	2,4	3,0	-	3,05
$C_6H_5—S—CH_2—C≡CH$ [8]....	3,53	2,09	1,44	$2,6_5$	2,5	2,58	2,60
$C_6H_5—Se—CH_2—C≡CH$ [8]...	3,42	2,09	1,33	2,7	2,4	2,42	2,55
$C_6H_5—Te—CH_2—C≡CH$ [8]...	3,32	1,98	1,34	$2,7_5$	2,1	2,21	2,30
$(C_6H_5)_2As—CH_2—C≡CH$ [9]...	2,64	1,87	0,77	2,8	2,0	-	2,10
$(C_6H_5)_3Si—CH_2C≡CH$ [10].....	2,22	1,67	0,55	2,9	1,8	1,84	1,90
$(C_6H_5)_3Sn—CH_2C≡CH$ [10].....	2,14	$1,74_5$	$0,39_5$	2,9	1,8	1,74	1,90

Dans les trois dernières colonnes de ce tableau, nous avons indiqué les valeurs des coefficients d'électronégativité de l'atome M, calculées par différents auteurs [(5), (6), (7)].

Les résultats expérimentaux montrent que les déplacements chimiques des protons du groupe méthylène, δ_A, sont fortement influencés par la nature de l'atome M. Pour les composés où les radicaux liés à M sont des noyaux phényles, les valeurs de δ_A augmentent régulièrement de l'étain : 2,14 à l'oxygène : 4,63.

Ces variations sont parallèles à l'augmentation de l'électronégativité de M, mais ne sont pas une fonction linéaire de cette électronégativité : ceci laisse supposer que les effets inductifs, qu'on pourrait penser prédominants, ne sont pas seuls en cause.

Aux effets inductifs doivent s'ajouter une contribution provenant de l'anisotropie magnétique de la liaison M—C, et des effets dus à la conjugaison entre les noyaux phényles et l'hétéroatome considéré. De plus, la nature du radical lié à M semble avoir une influence non négligeable puisque les valeurs pour les dérivés du carbazole et de la phénothiazine sont plus grandes que celles de la diphénylpropargylamine.

Bien que l'effet soit moins important, on observe un déplacement non négligeable vers les champs faibles de la résonance du proton acétylénique : les valeurs de δ_X augmentent de 1,67 pour le silicium à 2,35 pour

l'oxygène. Notons que la valeur observée pour δ_X est plus faible dans le cas du silicium que dans le cas de l'étain, tandis qu'on observe l'ordre inverse pour δ_A. Or ces deux éléments ont des électronégativités très voisines.

Ici encore, les variations de δ_X ne sont pas une fonction linéaire de l'électronégativité de M, mais les variations observées montrent que l'effet inductif de M est encore perceptible.

Les valeurs de δ_X, proches des valeurs observées pour les autres composés acétyléniques [(11), (12)] montrent que la résonance du proton acétylénique est déterminée de façon prédominante par l'anisotropie de la triple liaison carbone-carbone (13).

Dans la troisième colonne du tableau I, nous avons indiqué les valeurs des déplacements internes :

$$\delta_{\text{int}} = \delta_A - \delta_X.$$

On constate que les valeurs obtenues augmentent de l'étain à l'oxygène, mais il ne semble pas y avoir de relation linéaire entre δ_{int} et l'électronégativité de M, analogue à celle obtenue pour les dérivés du type $X—C_2H_5$ [(14) à (17)].

Dans la quatrième colonne du tableau I, sont indiquées les constantes de couplage spin-spin : on constate que les valeurs de J_{AX} varient peu, mais augmentent régulièrement de 2,4 à 2,9 Hz quand l'électronégativité de M diminue de 3,5 pour l'oxygène à 1,8 pour l'étain.

La variation observée est faible : 0,5 Hz, mais nettement supérieure aux erreurs expérimentales, qu'on peut estimer à $\pm$ 0,1 Hz.

Ce résultat doit être rapproché d'une observation analogue obtenue pour les systèmes vinyliques [(18), (19), (20)] : dans ce cas, il existe une relation approximativement linéaire entre l'électronégativité du premier atome attaché au groupe vinyle, et chacune des trois constantes de couplage : J_{gem}, J_{cis} et J_{trans}.

Dans les composés propargyliques, comme dans les dérivés vinyliques, les constantes de couplage spin-spin semblent donc être influencées par la polarisation des liaisons.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) J. V. Hatton et R. E. Richards, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 315.
(2) E. B. Whipple, J. H. Goldstein, L. Mandell, G. S. Reddy et G. R. Mc Clure, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1321.
(3) R. A. Hoffman et S. Gronowitz, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 1477; *Arkiv. för Kemi*, 16, 1960, p. 471.
(4) J. V. Hatton et R. E. Richards, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 28.
(5) L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, édition 1960, p. 93.
(6) H. O. Pritchard et H. A. Skinner, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 745.
(7) M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4123.
(8) G. Pourcelot, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1630 et résultats non publiés.
(9) J. Benaïm, Résultats non publiés.

([10]) M. Le Quan et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 133 et résultats non publiés.
([11]) P. Jouve, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1497.
([12]) M. M. Kreevoy, H. B. Charman et D. R. Vinard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1978.
([13]) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw Hill, 1959.
([14]) B. P. Dailey et J. N. Shoolery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1956, p. 3977.
([15]) J. R. Cavanaugh et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1099.
([16]) G. Klose, *Z. Naturforschg.*, 16 *a*, 1961, p. 528.
([17]) P. T. Narasimhan et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5983.
([18]) C. N. Banwell et N. Sheppard, *Mol. Phys.*, 3, 1960, p. 351.
([19]) J. S. Waugh et S. Castellano, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1900.
([20]) T. Schaefer, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 1.

(*Laboratoire de Recherches
de Chimie organique de l'E. N. S. C. P.*
et *Laboratoire d'Électrochimie
de la Faculté des Sciences,
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode simple d'étude, en résonance magnétique nucléaire, de composés à l'état de vapeur.* Note (*) de MM. **Pierre Jouve**, **Gérard Widenlocher** et **Élie Dayan**, présentée par M. Jean Wyart.

En vue de mesurer, indépendamment des actions intermoléculaires et des effets de solvant, le déplacement chimique du proton des composés organiques, nous avons mis au point une méthode très simple d'étude des composés à l'état de vapeur, utilisant un spectromètre Varian A 60. Les déplacements chimiques des composés vaporisés sont donnés par rapport à la raie repère du tétraméthylsilane vapeur à la température ambiante. Un effet anormal par rapport à l'état liquide a été décelé pour le cyclohexane. Un couplage à travers l'azote que l'on ne pouvait observer à l'état liquide, a été mis en évidence pour $(CH_3)_2NH$.

1. *Méthode expérimentale.* — Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été obtenus avec un spectromètre Varian A 60.

A. Le problème du remplissage des tubes cylindriques a été résolu de la façon suivante : sur un tube calibré, nous avons soudé un microrobinet en verre. *Il permet, après avoir fait préalablement le vide dans le tube, d'y introduire une goutte d'un mélange du liquide étudié, avec un peu de tétraméthylsilane (T. M. S.); ce mélange se vaporise instantanément.* Cette méthode nous permet d'étudier le composé gazeux à la *température ambiante*, donc sans déplacement dû à la variation de température.

B. En mesurant la distance entre les raies du T. M. S. liquide et vapeur, nous avons obtenu $1,38.10^{-6}$, la raie de la vapeur étant située vers les champs forts par rapport à celle du liquide. Cette distance devrait être corrigée grâce à la relation ([1])

$$\delta = \delta_0 + \frac{2\pi}{3}\left(\chi^{\text{liq.}}_{\text{T. M. S.}} - \chi^{\text{vap.}}_{\text{T. M. S.}}\right).$$

Mais, nous ne connaissons pas avec précision la susceptibilité du T. M. S. à l'état de vapeur; il n'est donc pas possible d'obtenir la distance exacte qui sépare la raie du liquide de celle de la vapeur. C'est pour écarter cette imprécision que, dans le tableau I, nous avons pris comme repère interne la vapeur du T. M. S. Dans ce cas en effet, la valeur expérimentale obtenue n'a pas besoin de la correction de susceptibilité. Ultérieurement, nous pourrons relier les valeurs obtenues pour l'état gazeux, à celles des déplacements chimiques des mêmes composés, à l'état liquide, lorsque nous aurons mesuré avec précision la distance exacte $(\text{T. M. S.})_{\text{liq}} - (\text{T. M. S.})_{\text{vap}}$.

En première approximation, nous pouvons admettre que les raies du T. M. S. liquide et vapeur sont confondues : En effet après avoir calculé par application de la systématique de Pascal et de la loi de Meyer, nous observons entre T. M. S. liquide et vapeur un décalage de $0,03.10^{-6}$. Nous pouvons alors estimer l'erreur sur δ à $\pm 0,02.10^{-6}$.

TABLEAU I.

Composés.	CHO.	NH_2.	NH.	CH.	CH_2.	CH_3.
$CH_3C{\equiv}CH$	–	–	–	**1,46** { *1,76* ; *1,76* }	–	**1,67** { *1,80* ; *1,80* }
$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$	–	–	–	**1,59** { *1,80* ; *1,78* }	**1,86** { *2,16* ; *2,16* }	**1,11** { *1,14* ; *1,14* }
$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$	–	–	–	**1,48** { – ; *2,01* }		–
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	–	–	–	–	**1,35** { *1,28* ; *1,25* }	**0,96** { *0,90* ; *0,88* }
$CH{\equiv}C{-}C(CH_3){=}CH_2$	–	–	–	**2,50** { *2,82* ; *2,67* }	**5,21** { *5,27* ; *5,26* }	**1,86** { *1,87* ; *1,88* }
C_6H_6	–	–	–	**7,23** { *7,13* ; *7,25* }	–	–
$(CH_3)_3C{-}C{\equiv}CH$	–	–	–	**1,75** { *1,97* ; *1,87* }	–	**1,22** { *1,22* ; *1,23* }
C_6H_{12}	–	–	–	–	**1,53** { *1,45* ; *1,43* }	–
$CHCl_3$	–	–	–	**7,08** { *7,25* ; *7,23* }	–	–
CH_3I	–	–	–	–	–	**1,96** { *2,20* ; *2,15* }
CH_3CH_2I	–	–	–	–	**3,04** { *3,21* ; *3,04* }	**1,77** { *1,83* ; *1,85* }
CH_3CH_2Br	–	–	–	–	**3,23** { *3,42* ; *3,36* }	**1,58** { *1,65* ; *1,68* }
CH_3CH_2Cl	–	–	–	–	**3,37** { *3,50* ; *3,50* }	**1,41** { *1,44* ; *1,48* }
CH_3COCH_3	–	–	–	–	–	**1,92** { *2,10* ; *2,05* }
$HCHO$	**10,93**	–	–	–	–	–
CH_3CHO	**9,66** { *9,67* ; *9,66* }	–	–	–	–	**1,90** { *2,17* ; *2,12* }
$HC{\equiv}C{-}CHO$	**9,06** { *9,10* ; *9,10* }	–	–	**2,75** { *4,04* ; *3,28* }	–	–
$(CH_3)_2O$	–	–	–	–	–	**3,22** { ; *3,22* }
$(CH_3CH_2)_2O$	–	–	–	–	**3,32** { *3,34* ; *3,32* }	**1,13** { *1,13* ; *1,13* }
$HCOOCH_3$	–	–	–	**7,80** { *8,05* ; *7,93* }	–	**3,63** { *3,73* ; *3,73* }
$(CH_3)_2NH$	–	–	**0,15** { ; *0,50* }	–	–	**2,40** { ; *2,34* }
$CH_3CH_2NH_2$	–	**0,64** { *1,18* ; *0,68* }	–	–	**2,68** { *2,68* ; *2,69* }	**1,05** { *1,03* ; *1,07* }

En caractères gras : δ_{vapeur}.

En italiques { δ_{pur}. ; $\delta_{infiniment\ dilué}$.

2. *Résultats.* — Dans le tableau I, nous avons porté les déplacements chimiques δ des composés vaporisés (en prenant comme zéro la *vapeur de T. M. S.* en repère interne) ainsi que δ_∞ et δ des composés à l'état infiniment dilué dans CCl_4 ou à l'état pur.

3. *Interprétation.* — A. Dans la majorité des cas, le passage de *l'état liquide à l'état de vapeur* entraîne un déplacement du signal de résonance vers *les champs forts.* La valeur de δ diminue lorsqu'on passe du composé pur au composé infiniment dilué dans CCl_4 puis au composé à l'état de vapeur. Nous indiquerons cependant deux exceptions à cette règle, afin de souligner l'intérêt de la méthode.

a. Le signal de résonance du *benzène se déplace vers les champs faibles* lorsqu'on passe du composé pur au composé à l'état de vapeur ($0,53.10^{-6}$). Ce déplacement montre que, comme il fallait s'y attendre, l'effet disparaît à l'état de vapeur. La valeur ainsi obtenue permet de *déterminer cet effet π en dehors de tout effet de solvant.*

b. Le déplacement du signal de résonance du *cyclohexane vers les champs faibles,* quand on passe du composé pur au composé à l'état de vapeur ($0,13.10^{-6}$) est remarquable. Il est supérieur à l'erreur qui résulte de l'approximation faite en confondant les signaux du T. M. S. liquide et du T. M. S. vapeur. L'effet anormal du cyclohexane, que nous mettons ainsi en évidence est à rapprocher de l'effet signalé, pour des raisons différentes, par Pople, Schneider et Bernstein [2].

B. La méthode utilisée dans ce travail a *permis d'obtenir le spectre R.M.N. du formaldéhyde* (HCHO), alors que, par suite de l'instabilité de ce composé, il n'est pas possible d'observer le spectre à l'état liquide. Le déplacement chimique de ce composé à l'état de vapeur est situé vers les champs faibles par rapport à celui de l'acétaldéhyde. Cette position est en accord avec l'interprétation de Mme M. Martin [3], sur la variation de position de —CHO avec le radical auquel il est attaché.

C. Le passage de *l'état liquide à l'état de vapeur entraîne un élargissement de la raie de résonance.* La mesure de « l'effet J » ne peut alors se faire qu'à $\pm$ 0,05 Hz. Avec cette approximation le couplage est identique à l'état liquide et à l'état vapeur pour les composés étudiés. Cependant il faut signaler une intéressante exception : la diméthylamine présente à l'état liquide un seul signal de résonance pour le groupement méthyl (CH_3) et un signal pour NH. Par contre, à l'état gazeux, il y a un *dédoublement de* 4,5 Hz *du signal de résonance des* CH_3 *couplé à* NH; nous n'avons pu observer le dédoublement sur le NH par suite de l'élargissement de la raie. Ce couplage n'apparaissait pas à l'état liquide du fait de l'échange rapide des protons.

D. Nous remarquons que les déplacements vers les champs forts, lorsqu'on passe du liquide pur au liquide infiniment dilué dans CCl_4, au composé gazeux, sont plus importantes dans le cas du *proton acétylénique* vrai. Ce déplacement qui atteint $0,53.10^{-6}$ entre liquide infiniment dilué

dans CCl_4 et vapeur pour $HC \equiv CHO$ montre que le proton CH est *très sensible aux effets de solvant* et permettra l'étude de ces effets.

4. *Conclusion.* — Dans un composé à l'état de liquide *pur*, les liaisons intermoléculaires influencent la fréquence de résonance du proton [(3), (4), (5)]; la dilution de ce composé dans un solvant *désassociant* déplace généralement le signal de résonance vers les champs faibles. Par contre pour « l'effet π », le déplacement s'effectue vers les champs croissants. Enfin, la valeur du déplacement chimique à *dilution infinie* dans un solvant non polaire dépend de ce solvant, car les liaisons entre les molécules à l'état pur sont alors remplacées par des interactions plus faibles solvant-soluté (5). Il est donc difficile de déterminer le déplacement chimique du proton d'une molécule non perturbée à partir de mesures effectuées à l'état liquide. Par contre, différents travaux antérieurs [(6), (7), (8)] sur les gaz ont montré que les interactions moléculaires sont négligeables à faible pression. C'est la raison pour laquelle nous avons été amenés à mesurer les δ des composés à l'état de vapeur.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw Hill, 1959, p. 81.

(2) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw Hill, 1959, p. 392.

(3) M. Martin, *Thèse*, Paris, 1961, p. 26.

(4) A. D. Buckingham, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 300.

(5) A. D. Buckingham, T. Schaeffer et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1227.

(6) M. Chaigneau, E. Dayan et G. Widenlocher, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2584.

(7) G. Widenlocher, E. Dayan et B. Vodar, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2584.

(8) E. Dayan et G. Widenlocher, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 883.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris et Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions chimiques par explosion de fils métalliques. Synthèse de l'hexafluoroplatinate de xénon.* Note (*) de M. **Francis Mahieux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'explosion de fils métalliques est utilisée pour l'inflammation de gaz et l'amorçage d'explosifs. Il est alors admis qu'il n'y a pas de réaction chimique entre les gaz présents et les particules métalliques projetées. Toutefois des travaux récents ont utilisé l'action chimique produite par l'émission lumineuse liée à l'explosion de fils [1]. De plus, des auteurs [2] ont obtenu des aérosols par cette méthode. Et l'on pourrait la proposer pour l'obtention de catalyseurs en suspension gazeuse, ou déposés sur paroi. Nous nous sommes proposé d'examiner l'effet chimique global de l'explosion de certains fils métalliques dans divers gaz.

La réaction est réalisée dans un ballon clos, en verre, de 100 ml de capacité. Le fil à exploser est soudé entre deux électrodes de platine ou de tungstène. Le diamètre des fils est de 0,10 mm, la longueur 25 cm. Le fil est placé au centre du ballon, sous forme de ressort après avoir été enroulé, sur une barre pour en réduire la longueur totale apparente entre les électrodes. Les deux électrodes passent au travers du verre selon deux barres de tungstène, dans un chapeau adaptable sur le ballon par un rodage normalisé.

Le gaz désiré est introduit sous pression atmosphérique dans le ballon, après qu'on y ait fait le vide.

Le fil est explosé, grâce à une décharge de deux condensateurs, montés en parallèle, de 16 μF de capacité totale, chargés sous tension continue de 2 000 V.

La décharge provoque la dispersion en fines gouttelettes du fil incandescent (*fig.* 1). La réaction chimique peut se produire entre les gaz présents, les espèces gazeuses transitoires formées par l'étincelle et ces gouttelettes incandescentes et leur vapeur métallique. Il y a ou non réaction en fonction de nombreux facteurs : La nature du métal et du gaz, les conditions géométriques du ballon qui fixent, entre autres, la quantité de gaz, les distances parcourures par les gouttelettes métalliques et leur refroidissement, les conditions de la décharge. Ces derniers éléments font apparaître l'importance des paramètres cinétiques dans ces réactions rapides (la décharge dure quelques millisecondes).

Les réactions sont mises en évidence par contrôle manométrique avant et après l'explosion de fils, par observation des aérosols [2], par examen microscopique et analyse physique et chimique des produits récupérés par rinçage et filtration.

Dans certains systèmes, le fil se disperse sans réaction. Il n'y a pas formation d'aréosol. Le fil est dispersé en gouttelettes bien sphériques, de diamètre variable (*fig.* 2). C'est le cas, *dans l'air*, des fils de cuivre, d'or et

de platine. Les gouttelettes de cuivre, à bas point de fusion s'écrasent et, collent au verre sec ([3]). Elles n'adhèrent plus au verre s'il est recouvert d'un film humide. De même, l'explosion de fils de nickel dans l'*oxyde de carbone*, ne provoque pas de réaction. Dans l'*azote*, les fils de molybdène

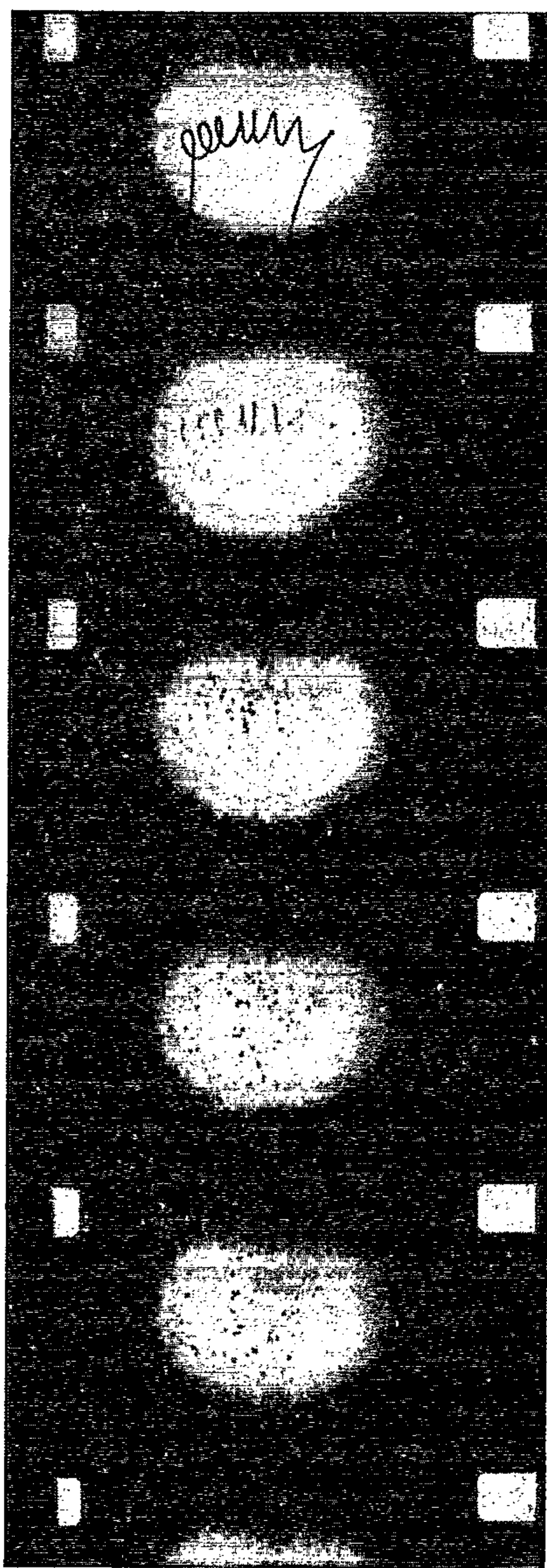


Fig. 1. — Explosion de fils. Temps de pose : 1 ms.

et de tungstène n'ont pu exploser dans nos conditions expérimentales. Mais la surface de ces fils a été rendue très lisse et très brillante. Les fils d'argent sont aussi transformés en gouttelettes dans l'air, mais un aérosol est observé. Il en est de même avec les fils de nickel, mais les microbilles obtenues sont très oxydées en surface (boursouflures d'oxydes colorés, *fig.* 3).

Dans un *mélange gazeux d'ozone*, d'oxygène, de $CFCl_3$ et de $CClF_2$-$CClF_2$ (mélange « Alzone » de la Société l'Air Liquide à 10 % d'ozone en volume), les fils de platine restent sans réaction apparente; mais ceux de nickel et d'argent réagissent beaucoup plus activement que dans l'air. Ils donnent des aérosols stables. Le dosage chimique du nickel et du chlore dans la solution obtenue par rinçage de l'essai au nickel montre qu'elle contient 4 % en poids du fil de nickel transformé en $NiCl_2$ (dosage : $NiCl_{1,99}$). Le chlore provient de la décomposition sous étincelle des composés fluorochlorés,

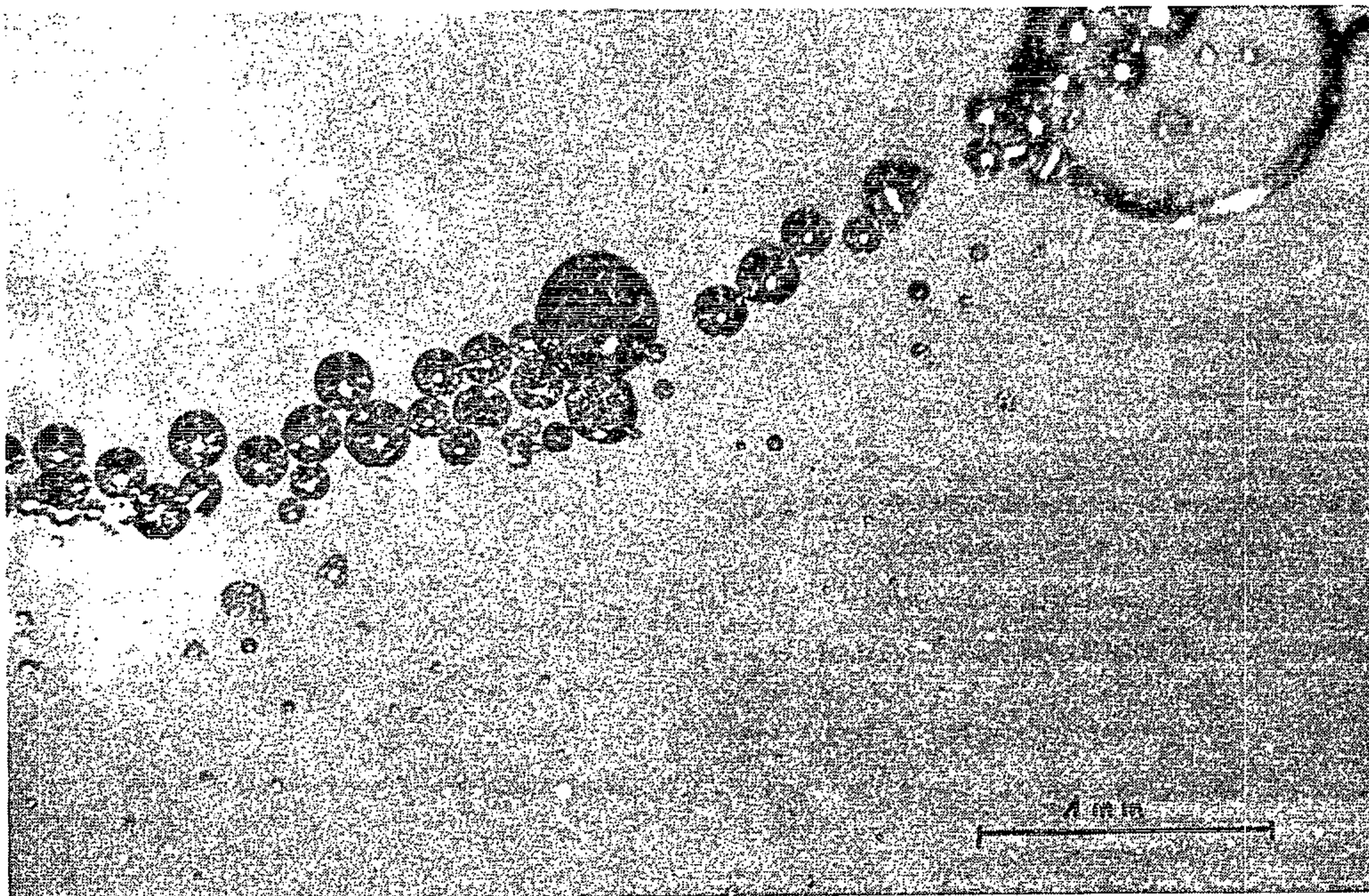


Fig. 2. — Microbilles de platine explosé dans l'air.

ou de leur oxydation à chaud par l'ozone. Les morceaux de fils de nickel restant après décharge sont couverts d'une pellicule épaisse d'oxyde vert.

Dans tous les gaz (air, azote, ammoniac, oxygène, mélange à 10 % d'ozone) les fils d'aluminium ne donnent pas de microbilles. Les gouttelettes s'écrasent en flaques aux parois. En présence d'un peu d'oxygène, elles sont très oxydées. Dans le mélange d'ozone, un aérosol stable est obtenu.

Les fils d'alliage manganin, de molybdène et de tungstène, brûlent à l'explosion, en présence d'oxygène. Dans l'air, ils donnent des aérosols stables et des poudres blanchâtres déposées aux parois. Dans le mélange à 10 % d'ozone, les fils de tungstène donnent des oxydes et des sels colorés. La combustion des fils de molybdène laisse une poudre d'une coloration bleue très intense due à l'oxyde Mo_3O_8, xH_2O.

A l'explosion, les fils de platine brûlent *dans le fluor* avec formation d'hexafluoroplatinante (PtF_6), jaune, déposé aux parois. On constate une importante diminution de pression correspondant à l'absorption de 39 %

du gaz présent. La combustion du fil de platine dans le mélange gazeux fluor (6/7 du volume), xénon (1/7 du volume) produit un dépôt *rouge orangé* aux parois. C'est la couleur de l'hexafluoroplatinate de xénon $XePtF_6$ décrit par Bartlett ([4]). La diminution de pression correspond à une « absorption » de 50 % du gaz présent. Le vide est alors fait sur le ballon. Ce sel n'a pas de tension de vapeur appréciable à température ordinaire ([4]). On se sert du vide pour aspirer de l'eau, juste à l'entrée du ballon (opération menée grâce à un robinet à trois voies sur une rampe de vide). Nous constatons

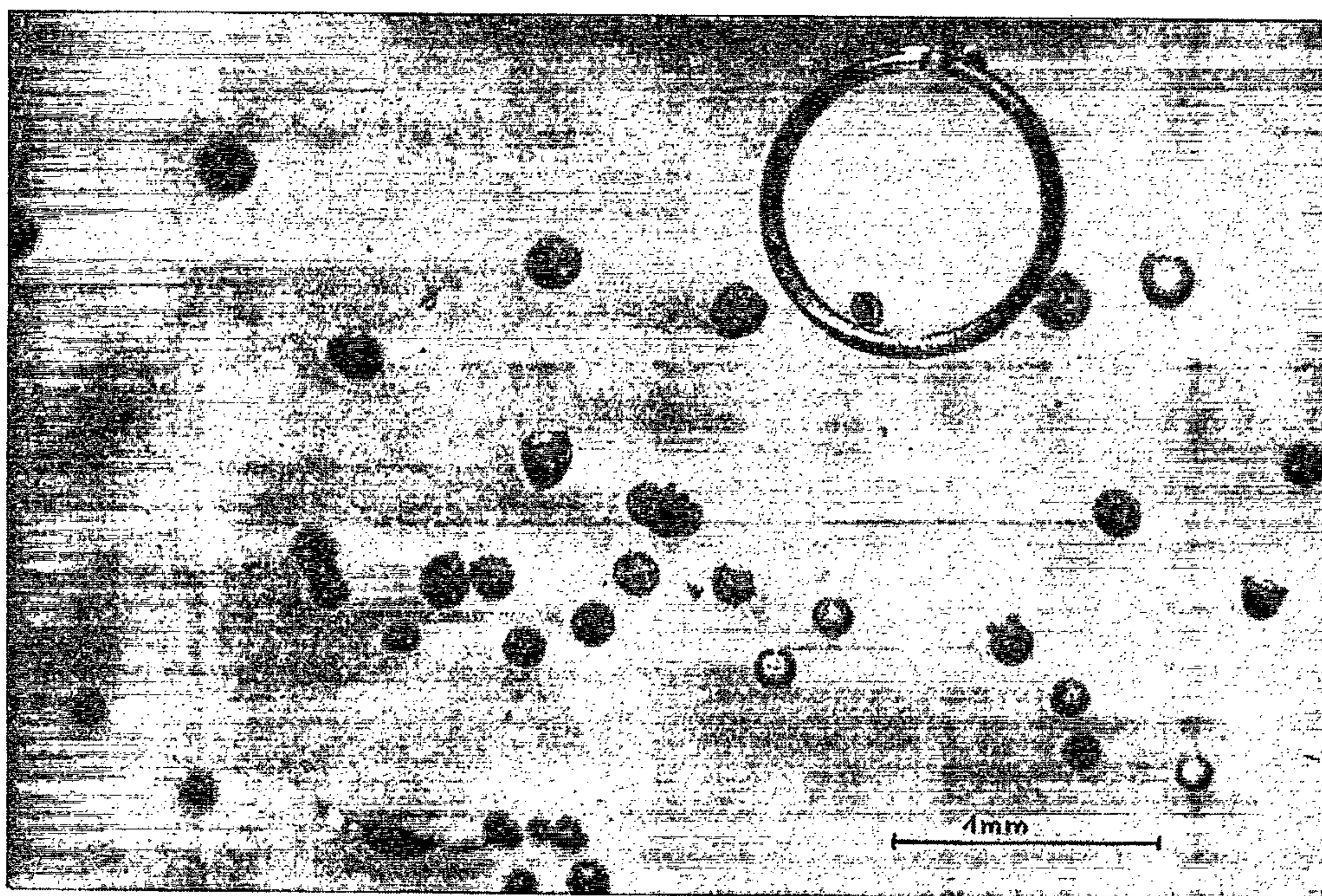
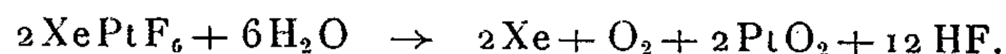


Fig. 3. — Microbilles oxydées de nickel explosé dans un mélange gazeux à 5 % d'ozone.

que le sel est hydrolysé avec libération de gaz. L'analyse par chromatographie de ce gaz dégagé montre un mélange d'eau, de xénon et d'oxygène. La proportion en volumes de xénon et d'oxygène est égale à ± 5 % près. Or il en est de même lors de l'hydrolyse du $XePtF_6$ ([4]) :



$$2\,XePtF_6 + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Xe + O_2 + 2\,PtO_2 + 12\,HF.$$

On en conclut que le sel obtenu est bien l'hexafluoroplatinate de xénon. On en déduit alors que le rendement de la réaction dans ces conditions est de 50 % par rapport au xénon initialement présent.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

([1]) W. C. Chace et H. K. Moore, *Exploding Wires*, Plenum Press, 1959, p. 307-314.
([2]) F. G. Kariokis et B. R. Fish, *J. Coll. Sc.*, 17, 1962, p. 155-161.
([3]) Une étude physicochimique plus poussée de ces produits est en cours.
([4]) N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.*, Grande-Bretagne, 218, juin 1962.

(*Laboratoires Centraux, Société l'Air Liquide,*
28, *rue de la Grange-aux-Belles, Paris,* 10e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Purification de l'oxyde d'europium.* Note (*) de M. **Jean-Claude Achard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction sous vide, par le carbone, d'un oxyde brut contenant 95 % d'oxyde d'europium et 5 % d'autres oxydes de terres rares (du lanthane au gadolinium) permet d'obtenir, en un seul traitement, un oxyde d'europium à 99,97 %. Chaque opération est effectuée sur 60 g environ d'oxyde. Elle fournit, en moyenne, un poids d'oxyde pur égal à 85 % du poids d'oxyde d'europium contenu dans le produit brut.

La réduction des sesquioxydes de terres rares par le carbone, réalisée à la pression atmosphérique, à des températures de l'ordre de 2 000°C constitue l'un des modes classiques de préparation des carbures (1). Les carbures formés, stables et peu volatils, demeurent *in situ*; cependant, Trombe (2) a mentionné une exception : l'ytterbium s'échappe du creuset de réaction et se condense dans les parties froides de l'appareil. On ne connaît, d'autre part aucun carbure d'europium.

Les carbures peuvent aussi être préparés en effectuant la même réaction, mais sous pression réduite. Vickery (3) indique que les températures des seuils de réaction s'échelonnent de 1 600 à 1 950°C pour la série des éléments : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, lorsque la réaction a lieu sous une pression de 10 torr en atmosphère d'argon, mais il ne donne pas d'indication sur les volatilisations qui pourraient se produire.

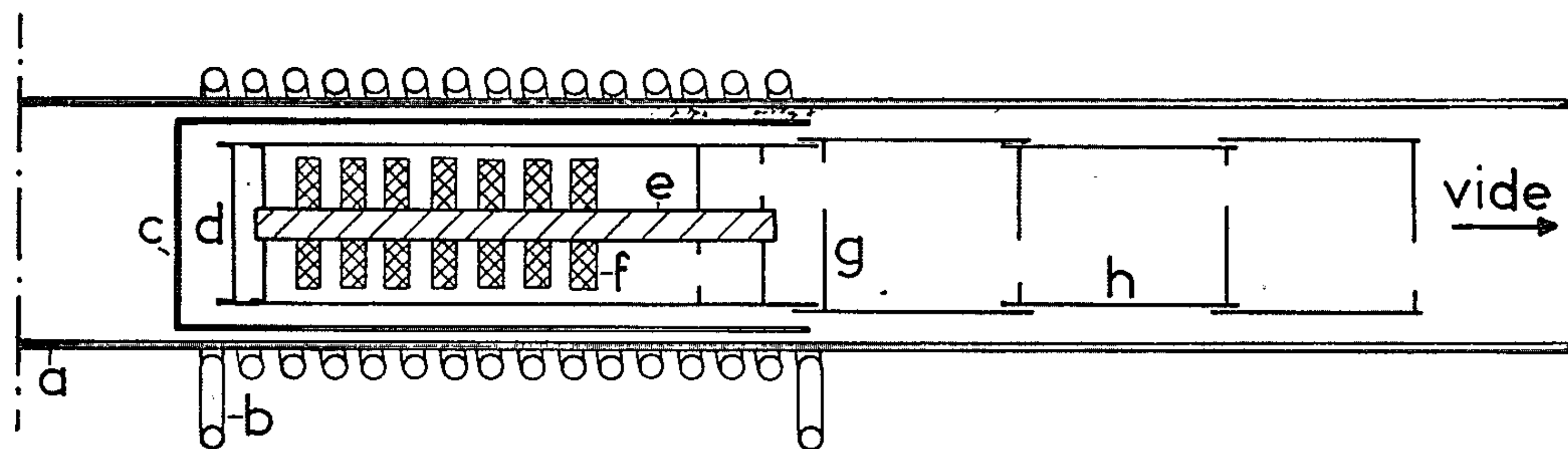
Nous avons montré (4) que lorsque la réaction est effectuée sous vide, un phénomène important intervient : la volatilisation de certains des éléments présents dans le mélange soumis à la réduction. La volatilité décroît dans l'ordre suivant : Eu et Yb puis Sm et Tm. Cet ordre étant analogue à celui des températures d'ébullition des métaux (Yb, 1 700°C; Eu, 1 712°C; Tm, 2 000°C; Sm, 2 173°C; autres métaux au-dessus de 2 800°C), on peut penser que les métaux se forment au cours de la réduction, et que ceux dont les tensions de vapeur sont suffisantes, s'échappent du mélange réactionnel. Les températures nécessaires à la réduction des sesquioxydes sont plus faibles, elles seraient de l'ordre de 1 300°C pour l'europium, de 1 400°C pour le samarium. Les métaux Sm, Eu, Yb possèdent en outre la faculté de former des protoxydes.

Les dépôts recueillis au cours de la réduction des sesquioxydes correspondants, sont constitués par le protoxyde ou par des mélanges protoxyde-métal; ceci indique, soit une réoxydation partielle des vapeurs métalliques, soit une volatilité notable des protoxydes qui seraient alors les premiers intermédiaires de la réduction.

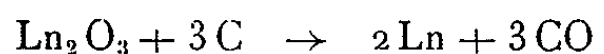
L'utilisation d'une pression de l'ordre de 10 $torr^{-3}$ et d'une température voisine de 1 350°C permettent, si l'ytterbium n'est pas présent dans le

mélange, la volatilisation du seul europium. Les autres terres rares présentes dans le mélange demeurent dans le creuset, soit que leur réduction demande une température plus élevée, soit que le métal ou le protoxyde formé ait une tension de vapeur trop faible, la réaction pouvant alors donner le carbure. Le samarium qui possède les propriétés les plus voisines de celles de l'europium, est l'élément de contamination le plus à craindre.

Mode opératoire. — Un tube de silice transparente (*a*), disposé horizontalement, constitue l'enceinte de vide, l'une des extrémités est reliée au groupe de pompage, l'autre est fermée par une glace de visée. La réaction s'effectue dans un creuset cylindrique en tantale (*d*), placé dans l'axe d'un radiateur tubulaire (*c*), chauffé par induction haute fréquence (*b*). Les pastilles comprimées constituant la charge (*f*), sont enfilées sur une tige de tungstène (*e*), qui est disposée dans l'axe du creuset. Ce montage évite tout contact entre la charge et le creuset. Un tube de tantale, muni d'écrans en chicane (*g*), prolonge le creuset et sert de condenseur (*h*).



Le mélange intime des poudres d'oxyde et de carbone est comprimé en pastilles d'une dizaine de grammes. La proportion de carbone est celle qui correspond à la réaction



$$Ln_2O_3 + 3C \rightarrow 2Ln + 3CO$$

soit environ 10 % en poids.

Traitement de l'oxyde brut. — L'oxyde brut contient 5 % environ d'autres oxydes de terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y). Le traitement est effectué à 1 350°C sous une pression de 10^{-3} torr.

Pour des charges de l'ordre de 60 g la durée de l'opération est de 6 h. Dans ce cas, 85 % environ, de l'oxyde d'europium contenu dans le mélange est recueilli à l'état pur, sous forme de protoxyde. Dans certains essais cependant, cette proportion a pu être portée à 95 %, sans que la pureté du produit final n'en soit affectée. Lorsque des quantités importantes d'oxyde brut ont dû être purifiées, une série de traitements a été faite à partir de l'oxyde brut, puis les résidus ont été rassemblés et traités une nouvelle fois pour en extraire la quasi totalité de l'europium.

L'oxyde purifié dans une première opération a été traité à nouveau dans les mêmes conditions, pour tenter d'obtenir une purification encore plus poussée. La vitesse de sublimation était, dans ce cas, cinq fois moindre que dans celui du traitement de l'oxyde brut et le distillat était en grande partie constitué par de l'europium métallique.

Lorsqu'on ajoute à l'oxyde purifié constituant la charge, une quantité de lanthane pur équivalente à la masse totale d'impuretés du produit brut, et qu'on soumet ce mélange au même traitement, la vitesse de sublimation redevient égale à celle qui correspond à l'oxyde brut.

Les échantillons obtenus après deux traitements successifs devraient contenir moins d'impuretés, mais la méthode d'analyse est, comme nous le verrons, trop peu sensible pour qu'on puisse l'affirmer.

Analyse des produits obtenus. — L'analyse des différents échantillons d'oxyde purifié a été faite par spectrographie d'arc (5). La méthode s'est révélée peu sensible dans le cas particulier de l'analyse des traces de terres rares dans une matrice d'europium. Dans les conditions habituelles d'analyse, aucune autre terre rare n'est décelée dans l'oxyde purifié, cependant en utilisant des échantillons plus importants permettant l'utilisation de temps de pose plus élevés on peut déceler la présence du samarium et du gadolinium. Des mélanges synthétiques, contenant des proportions connues de ces éléments dans l'oxyde d'europium, ont été préparés par coprécipitation et soumis à l'analyse. Deux couples de raies ont été utilisés pour la détermination du samarium, un seul a pû l'être pour le gadolinium. L'extrapolation des courbes donnant les rapports des noircissements pour chacun des couples de raies de l'impureté et de la matrice, en fonction de la teneur en impureté ajoutée, permet d'évaluer le taux maximal de samarium et de gadolinium contenus dans le produit pur. Ce taux serait de 0,009 % pour le samarium, et de 0,013 % pour le gadolinium. Il est à remarquer que le gadolinium serait un peu plus abondant que le samarium, alors que ce dernier devrait former l'impureté principale. Le procédé d'analyse employé ne nous permet par d'affirmer qu'il n'en est pas ainsi.

Les taux d'impuretés déterminés tant pour l'oxyde purifié par un seul traitement, que pour l'oxyde ayant subi deux traitements successifs, sont semblables. On peut évaluer à 99,97 % la pureté de l'oxyde obtenu.

L'analyse par activation n'a pas donné de résultats satisfaisants (6). Le gadolinium ne peut être dosé; le samarium, par spectrographie γ, comme par comptage après décroissance de l'europium actif, est indétectable, la matrice europium étant trop importante.

En conclusion, les expériences décrites permettent de définir une méthode rapide et efficace pour accroître la pureté de l'oxyde d'europium : en un seul traitement celle-ci passe de 95 % à 99,97 %. Lorsqu'une méthode

sensible d'analyse aura pu être mise au point, nous pourrons déterminer si les distillations successives peuvent encore augmenter cette pureté, et dans quelle mesure.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) MOISSAN, *Comptes rendus*, 122, 1896, p. 357; 123, 1896, p. 148; 131, 1900, p. 924; DAMIENS, *Ann. Chim.*, 9e série, 10, 1918, p. 137.

(2) F. TROMBE, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 1010.

(3) R. C. VICKERY, R. SEDLACEK et A. RUBEN, *J. Chem. Soc.*, 103, 1959, p. 498.

(4) J. C. ACHARD, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3059; 245, 1957, p. 1064.

(5) Réalisées par la section spectrographie du Laboratoire des Terres rares, sous la direction de J. Blandin.

(6) Réalisées par la section d'application des radioéléments du Centre d'Études nucléaires de Saclay.

(*Laboratoire des Terres Rares du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le chauffage et la fusion sans creuset par induction haute fréquence de la zircone stabilisée.* Note (*) de Mme **Monique Perez y Jorba** et M. **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Plusieurs oxydes réfractaires sont des semi-conducteurs. C'est le cas notamment de l'oxyde de zirconium ZrO_2 stabilisé par addition de chaux ou d'oxydes de terres rares. Le chauffage par effet Joule de ce matériau a déjà été envisagé ([1]). Cependant le manque de stabilité de forme et de dimensions des échantillons frittés et leur sensibilité aux contraintes mécaniques et thermiques rendent très difficile la réalisation des arrivées de courant.

Nous nous proposons dans cette Note de décrire nos expériences sur le chauffage par induction haute fréquence d'échantillons massifs de zircone stabilisée.

L'échantillon utilisé est un bloc cylindrique fritté de 25 mm de diamètre constitué par une solution solide ZrO_2-CaO contenant 10 % de chaux (*fig.* 1).

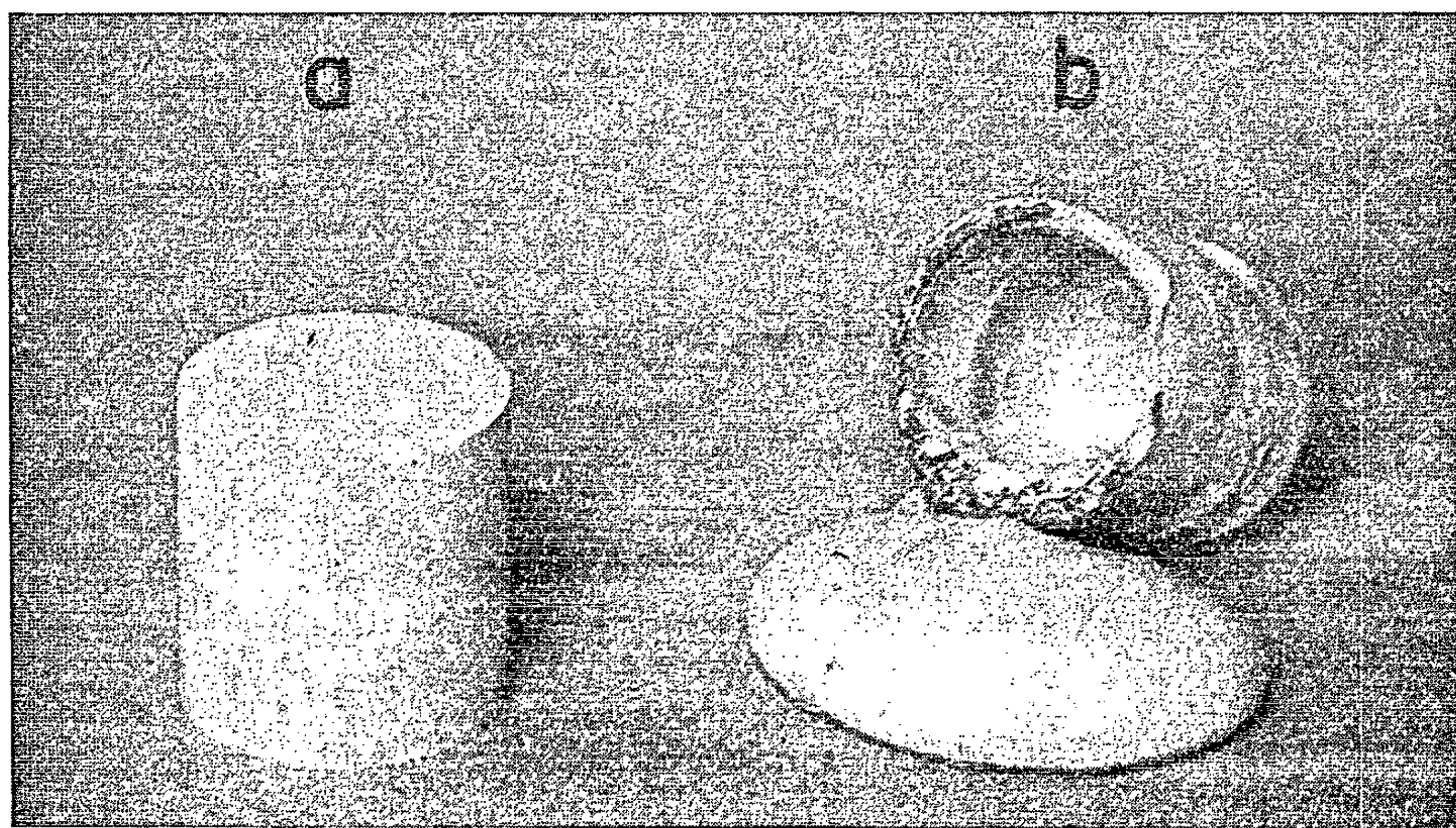


Fig. 1. — Échantillon cylindrique de zircone stabilisée : (*a*) avant fusion; (*b*) après fusion et coulée. On remarque que la fusion a été effectuée à l'intérieur d'une enveloppe de 1 à 2 mm d'épaisseur demeurée solide et constituant le creuset.

Sa résistivité ρ estvoisine de $10^3\,\Omega$.cm à 800°C, de $10\,\Omega$.cm à 1300°C et de $1\,\Omega$.cm à 1650°C ([2]). La profondeur de pénétration p des courants induits à l'intérieur de ce matériau peut être déduite de la formule

$$p_{\text{cm}} = 5.10^3\sqrt{\frac{\rho_{\Omega.\text{cm}}}{f_{\text{Hz}}}}.$$

En utilisant une fréquence de 20 MHz, la profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 3 cm pour un échantillon préchauffé entre 1200 et 1600°C. Nous avons effectivement constaté la fusion immédiate de l'échantillon chauffé par induction dans ces conditions. D'autre part, la conductibilité thermique de la zircone étant extrêmement faible (0,04 cal.cm/cm²/s/°C) ([3]) les couches externes de l'échantillon demeurent solides. La masse fondue est alors maintenue à l'intérieur de cette enveloppe de 1 à 2 mm d'épaisseur (*fig.* 1). La coulée peut être réalisée par un orifice

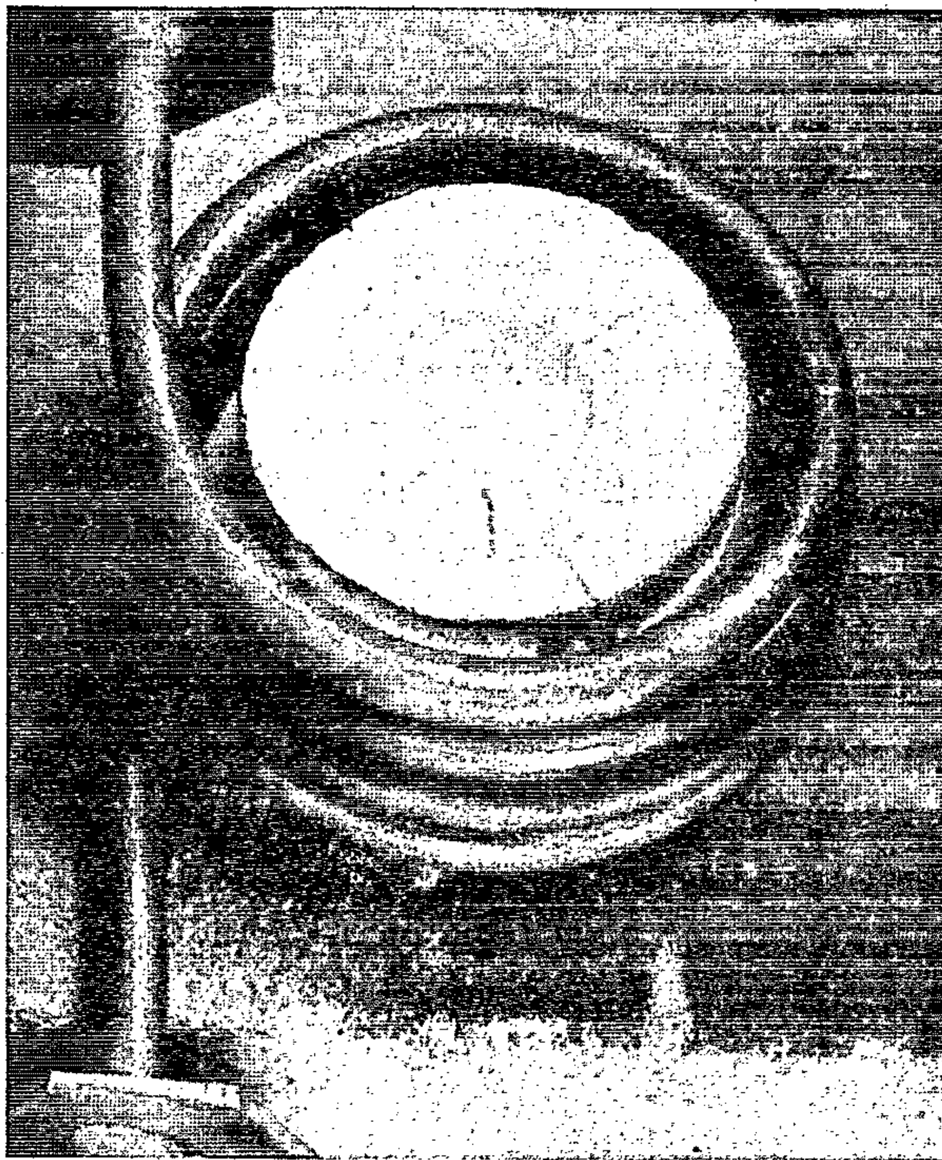


Fig. 2. — Élément chauffant en zircone stabilisée.

percé à la base du cylindre. Un résultat analogue a été obtenu pour un échantillon de zircone stabilisée par addition de 10 % d'oxyde d'yttrium Y_2O_3.

D'autres oxydes réfractaires ont pu être fondus dans les mêmes conditions, notamment les oxydes de cérium et de titane CeO_2 et TiO_2. Dans ce cas la phase non stœchiométrique $TiO_{2-\varepsilon}$ obtenue après une première fusion possède une conductibilité électrique suffisante pour être refondue sans préchauffage.

Nous avons enfin réalisé un élément chauffant en zircone stabilisée (90 % ZrO_2-10 % CaO). Il est constitué par un cylindre creux fritté de 40 mm de diamètre extérieur et de 15 mm de diamètre intérieur. Cet élément est chauffé par induction dans les conditions précédemment

décrites. La puissance induite est contrôlée par un dispositif de commande à amplificateurs magnétiques. A l'intérieur de ce four nous avons pu réaliser des traitements thermiques prolongés sur des matériaux divers à des températures voisines de 1900°C (*fig.* 2).

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) R. GELLER, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 27, 1941, p. 555.

(2) O. WHITTEMORE et D. MARSHALL, *J. Amer. Cer. Soc.*, 35, 1952, p. 85.

(3) W. KINGERY, J. FRANCL, R. COBLE et T. VASILOS, *J. Amer. Cer. Soc.*, 37, 1954, p. 107.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Composition et nature des phases solides du système phosphate monopotassique-sulfate acide de potassium.* Note (*) de MM. **Ferdinand d'Yvoire, René Diament, Michel Mariée** et **Jean Martin**, présentée par M. Jean Wyart.

On a préparé, par voie humide et par réaction à l'état solide à 140° entre le phosphate monopotassique et le sulfate acide de potassium, deux phases solides intermédiaires du système KH_2PO_4-$KHSO_4$: un sel double (I), $KH_2PO_4.KHSO_4$, et une solution solide auparavant inconnue (II) dont le domaine d'existence s'étend de $KH_2PO_4.\sim 3KHSO_4$ à $KH_2PO_4.\sim 7KHSO_4$. On donne les distances réticulaires de (I) et (II).

Plusieurs auteurs [1], [2], [3] ont signalé l'existence d'un sel double $KH_2PO_4.KHSO_4$. Mais aucune étude d'ensemble du système phosphate monopotassique-sulfate acide de potassium ne semble avoir été faite. Les recherches dont la présente Note expose les résultats avaient pour but de déterminer la composition et la nature des phases solides intermédiaires de ce système.

Au cours d'essais préliminaires effectués sur des solutions, nous avons observé la cristallisation de deux des phases recherchées. L'une (I) est le sel $KH_2PO_4.KHSO_4$; elle précipite lorsqu'on refroidit de 60 à 20° une solution contenant 1 mole K_2SO_4, 2 moles H_3PO_4 et 20 moles H_2O. L'autre (II), de composition $KH_2PO_4.\sim 4\,KHSO_4$, cristallise de même par refroidissement d'une solution contenant 3 à 6 moles $KHSO_4$, 2 moles H_3PO_4 et 40 moles H_2O. Les phases (I) et (II) sont caractérisées chacune par un diagramme de rayons X particulier. Au microscope, elles apparaissent sous forme de plaquettes ou de prismes allongés, de symétrie monoclinique ou triclinique.

Afin de déterminer la composition exacte de la phase (II) et de mettre éventuellement en évidence d'autres phases, nous avons cherché à préparer les composés de formule générale a-$KH_2PO_4.b$-$KHSO_4$ par réaction entre KH_2PO_4 et $KHSO_4$.

Lorsqu'on porte à différentes températures un mélange intime de ces deux sels, on constate qu'ils commencent à se combiner dès 100° avec formation des phases (I) et (II). Pour réaliser une réaction complète, on doit chauffer à une température plus élevée, sans toutefois atteindre la fusion qui se produit entre 170 et 220° environ et peut entraîner un départ d'eau de constitution. Nous avons choisi la température de 140° et opéré comme suit : le mélange est pastillé sous une pression de 7 kbars, porté quelques heures à 140° et broyé; on renouvelle le traitement jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus aucune modification sur les diagrammes de rayons X.

Soit s le rapport moléculaire $KHSO_4/KH_2PO_4$ du mélange initial. Les phases cristallines décelées dans les produits finals par diffraction des rayons X sont les suivantes :

$s < 1$: $KH_2PO_4 + (I)$;
$s = 1$: (I) ;
$1 < s \leqq 2,5$: $(I) + (II)$;
$3 \leqq s \leqq 7$: (II) ;
$s \geqq 8$: $(II) + KHSO_4$.

Ces résultats confirment la composition $KH_2PO_4.KHSO_4$ attribuée à la phase (I) qui est donc un composé défini. A notre connaissance, ce sel n'avait jamais été obtenu par réaction à l'état solide. Quant à la phase nouvelle (II), seule décelable dans tout l'intervalle $3 \leqq s \leqq 7$, elle apparaît comme une solution solide. Les limites réelles de son domaine d'existence, s_1 et s_2, n'ont pu être déterminées avec précision étant donné la faible sensibilité de la détection par les rayons X des phases (I) et $KHSO_4$ en présence de phase (II). Nous avons vérifié cependant que cette sensibilité était suffisante pour qu'il soit possible d'affirmer que $s_1 < 3,5$ et $s_2 > 6$. En tenant compte de l'ensemble des observations, on voit que

$$2,5 < s_1 < 3,5 \quad \text{et} \quad 6 < s_2 < 8.$$

Si l'on suppose que les valeurs exactes de s_1 et s_2 sont 3 et 7, on peut représenter la composition de la phase (II) par la formule simple suivante :

(1) $$K_8(H_2PO_4)_{1+x}(HSO_4)_{7-x} \quad \text{avec} \quad 0 < x < 1.$$

Le diagramme de rayons X caractéristique de la phase (II) montre, lorsque s prend des valeurs croissantes de 3 à 7, des déplacements très faibles mais progressifs de certaines raies de diffraction. Les paramètres de la maille cristalline varient donc légèrement en fonction de la composition chimique.

La phase (II) est vraisemblablement une solution solide de substitution : les variations de sa composition par rapport à la composition la plus riche en sulfate correspondraient à un remplacement d'une partie des ions SO_4^{--} par des ions PO_4^{---}, l'excédent des charges négatives résultant de ce remplacement étant compensé par un apport de protons. Selon cette hypothèse, la solution solide (II) pourrait être représentée par une formule telle que la suivante, dérivée de la formule (1) :

(2) $$K_8H_{9+x}(PO_4)_{1+x}(SO_4)_{7-x} \quad \text{avec} \quad 0 < x < 1.$$

Il est intéressant de comparer les résultats précédents aux données qu'on possède sur le système $CaHPO_4.2\,H_2O$-$CaSO_4.2\,H_2O$ [4]. Le phosphate bicalcique et le sulfate de calcium dihydratés sont isotypes et une partie au moins des ions SO_4^{--} du sulfate peut être remplacée par des ions PO_4^{---} avec introduction dans le réseau d'un nombre égal de protons (formation

d'une solution solide primaire). Le phosphate monopotassique et le sulfate acide de potassium ont au contraire des structures différentes l'une de l'autre : le premier cristallise dans le système quadratique, le second dans le système orthorhombique. Nous avons vu que leur combinaison peut cependant conduire à la formation d'une solution solide (II) de structure particulière.

Voici les distances réticulaires des phases (I) et (II) avec les intensités correspondantes (chambre de focalisation de Guinier, rayonnement CuK_α).

$KH_2PO_4.KHSO_4$: 5,59 Å f; 5,20 ttf; 5,12 ttf; 4,73 f; 4,45 m; 3,98 f; 3,68 tF; 3,67 tF; 3,53 f; 3,29 F; 3,19 tF; 3,16 ttf; 3,09 F; 2,904 f; 2,838 ttf; 2,826 f; 2,781 tf; 2,600 F; 2,438 f; 2,360 m; 2,319 m; 2,246 m; 2,136 ttf; 2,095 f; 2,034 f; 2,015 f; 1,992 m; 1,986 f.

Solution solide (II) pour la composition $KH_2PO_4.3\,KHSO_4$) :

7,12 Å tf; 5,21 ttf; 5,10 tf; 4,92 tf; 4,80 m; 4,54 f; 4,44 ttf; 3,81 ttf; 3,72 m; 3,70 f; 3,69 f; 3,59 tF; 3,56 tF; 3,37 f; 3,29 m; 3,25 f; 3,23 F; 3,21 F; 3,19 F; 3,14 ttf; 3,12 ttf; 3,06 F; 3,03 m; 2,860 m; 2,846 m; 2,758 ttf; 2,742 f; 2,676 tf; 2,636 ttf; 2,608 m; 2,550 tf; 2,495 f; 2,457 tf; 2,410 tf; 2,400 f.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) JACQUELAIN, *Ann. Chim. Phys.*, 70, 1839, p. 311-324.

(2) PRINVAULT, *Comptes rendus*, 74, 1872, p. 1249.

(3) C. FRIEDHEIM et J. MOZKIN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 6, 1894, p. 273-302.

(4) J. W. BAYNHAM et B. RAISTRICK, dans SAUCHELLI, *The chemistry and technology of fertilizers*, Reinhold, New-York, 1960, p. 565-569.

(*Centre de Recherches de la Société d'Études chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture, S.E.C.P.I.A.,*
98 *bis, boulevard Héloïse, Argenteuil, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la décomposition isotherme du nitrate de nickel dihydraté.* Note (*) de MM. **Michel Prost** et **Jacques Robin**, transmise par M. Marcel Prettre.

La déshydratation isotherme du nitrate de nickel dihydraté, à la pression atmosphérique s'accompagne d'une dénitration partielle et conduit au sel basique $Ni(NO_3)_2$, $2Ni(OH)_2$. Par contre, sous vide et dans les mêmes conditions de température, on observe uniquement la déshydratation, ce qui permet d'obtenir le sel anhydre $Ni(NO_3)_2$.

Le nitrate anhydre de nickel n'a guère été isolé que par Guntz et Martin ([1]) à la suite d'une préparation laborieuse. Par ailleurs, l'étude de la pyrolyse lente du nitrate de nickel hexahydraté a été effectuée récemment à l'air ambiant par Weigel ([2]) et Weigel, Imelik et Laffitte ([3]). Ces auteurs ont observé intermédiairement le nitrate anhydre mais jamais à l'état pur.

Aussi nous sommes-nous proposé d'étudier, de façon plus approfondie, l'étape finale de la déshydratation, celle qui s'opère à partir du dihydrate du nitrate de nickel.

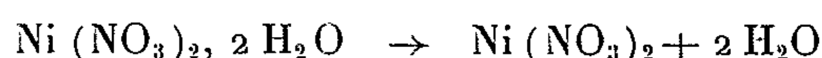
Nous avons préparé ce composé à partir de l'hexahydrate, par un chauffage très prolongé à l'étuve, en température croissante, de 40 à 70°C à raison de 5 degrés par jour. Le produit obtenu, vert blanc opaque, très hygroscopique, doit être conservé à l'abri de l'humidité.

La perte pondérale enregistrée, les teneurs en nickel (titrage complexométrique par l'E. D. T. A.) et azote (méthode Dewarda) conduisent indépendamment les unes des autres à lui attribuer la formule moyenne $Ni(NO_3)_2$, 1,97 H_2O. Son diagramme de diffraction X obtenu par la méthode des poudres correspond bien à la structure du dihydrate [([2]), ([3])].

La décomposition isotherme a été alors suivie gravimétriquement entre 127 et 207°C, à l'aide d'une thermobalance « Ugine-Eyraud ». Les charges initiales de dihydrate, de l'ordre de 100 mg, sont déposées en une couche épaisse d'environ 1 mm dans une nacelle à fond plat et bords hauts. Ceci évite des projections dans le cas de la mise sous vide, ainsi que l'apparition de phénomènes susceptibles de perturber la cinétique de décomposition tels que diffusion gaz-solide et autorefroidissement. Les résidus finals sont identifiés par diffraction X.

A la pression atmosphérique, le terme de la décomposition (perte de poids théorique : 43,89 %; perte moyenne observée : 44,3 %) est le sel basique vert gris $Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$ de structure rhomboédrique D^3_{3d}. Aucun des échantillons prélevés en cours de réaction n'est uniquement constitué de nitrate anhydre bien que cette structure apparaisse intermé-

diairement. La décomposition aurait donc lieu suivant un mécanisme complexe de déshydratation :



$$Ni(NO_3)_2, 2H_2O \rightarrow Ni(NO_3)_2 + 2H_2O$$

et d'hydrolyse par la vapeur d'eau ainsi dégagée :



$$3Ni(NO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow Ni(NO_3)_2, 2Ni(OH)_2 + 4NO_2 + O_2.$$

Les isothermes obtenues permettent de considérer le début de la décomposition comme une réaction globale d'ordre zéro, s'effectuant avec une énergie d'activation de 34,7 kcal.mole^{-1}.

Sous vide (10^{-3} mm de mercure) et dans le domaine de température considéré, on observe uniquement la réaction de déshydratation (perte de poids théorique : 16,46 %; perte moyenne observée : 16,6 %) et l'on obtient aisément le nitrate anhydre vert jaune extrêmement déliquescent de structure cubique T_h^6. Après une étape initiale à vitesse croissante, cette déshydratation s'effectue en deux périodes mises en évidence par les transformées logarithmiques de l'équation

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n,$$

dans laquelle x, k, n désignent respectivement la fraction décomposée, la vitesse spécifique et l'ordre de la réaction.

Première période :

Température (°C).	Ordre.	log k.
127	0,60	−4,14
147	0,68	−3,22
167	0,68	−2,79
187	0,94	−2,47

Deuxième période :

Température (°C).	Ordre.	log k.
127	1,68	−3,24
147	1,96	−2,62
167	1,60	−1,67
187	1,60	−1,20

La première période, qui concerne toujours plus de 50 % et même parfois près de 90 % de l'évolution globale est d'ordre 2/3 et satisfait aux conditions de validité de la représentation topochimique de Mampel ([4]) pour les réactions de l'état solide. Elle s'effectue avec une énergie d'activation de 23,8 kcal.mole^{-1}.

La seconde période beaucoup plus lente concerne la fin de la déshydratation. Elle est caractérisée par un ordre élevé et une énergie d'activation également plus forte de 29,3 kcal.mole^{-1}. Les résultats expérimentaux

ne s'accordent pas avec une loi cinétique de diffusion. La réaction peut alors s'interpréter comme une suite de décompositions et de recombinaisons entre le nitrate déjà déshydraté et les molécules d'eau progressant du centre des grains vers leur surface externe.

Le nitrate anhydre de nickel se décompose de façon appréciable vers 230°, en donnant un oxyde de nickel microcristallin et impur à cette température comme le montrent respectivement son diagramme de diffraction X et la perte de poids correspondante (perte théorique pour NiO : 65,84 %; perte observée : 62,5 %).

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) GUNTZ et MARTIN, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 5, 1909, p. 1004.

(2) D. WEIGEL, *Thèse*, Paris, 1960.

(3) D. WEIGEL, B. IMELIK et P. LAFFITTE, *Bull. Soc. Chim.*, 29, 1962, p. 345 et 544.

(4) K. L. MAMPEL, *Z. Phys. Chem.*, A, 187, 1940, p. 43 et 235.

(*Institut National des Sciences appliquées,*
Laboratoire de Chimie industrielle,
Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du brome, dans des conditions énergiques, sur l'anhydride benzoïque et sur l'anhydride benzo-4.5 phtalique.* Note (*) de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï**, **Pierre Jacquignon** et Mlle **Odette Roussel**, présentée par M. Marcel Delépine.

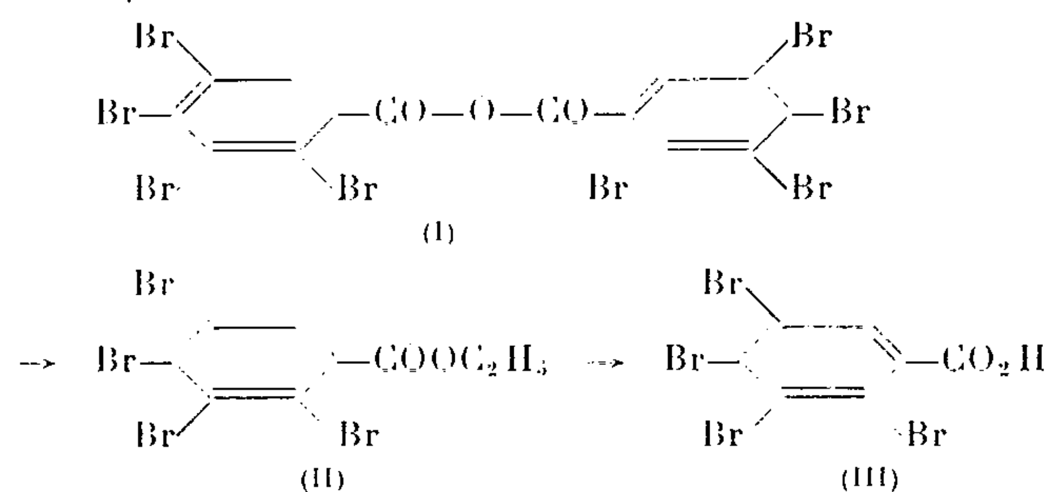
L'action du brome en excès sur l'anhydride benzoïque dans l'oléum sulfurique et à chaud conduit à l'anhydride de l'acide tétrabromo-2.3.4.5 benzoïque; dans des conditions analogues, l'anhydride benzo-4.5 phtalique conduit à un anhydride tétrabromé, dans la molécule duquel au moins 2 atomes de brome se trouvent dans le cycle éloigné de la fonction anhydride d'acide.

On sait que, dans des conditions expérimentales énergiques, notamment lorsqu'on opère en milieu oléum sulfurique à chaud, il est possible de bromer entièrement la molécule de l'anhydride phtalique (1). Dans le cadre de nos recherches sur les propriétés chimiques des anhydrides d'acides polyhalogénés (2), nous avons pensé à appliquer cette méthode drastique d'halogénation à l'anhydride benzoïque, ce qui n'avait pas encore été fait jusqu'à présent. Les conditions de la réaction ont été les suivantes :

A une solution de 6 g d'anhydride benzoïque dans 30 g d'oléum sulfurique à 65 % de SO_3, on ajoute 42 g de brome, et ce mélange est chauffé pendant 20 mn à 65°, puis 3 h à 175°, et enfin 30 mn vers 200°. On laisse alors refroidir la solution décolorée, et l'on verse avec précaution sur de la glace pilée contenant une petite quantité de bisulfite de sodium. Le précipité jaunâtre obtenu est essoré, soigneusement lavé à l'eau, desséché, puis recristallisé deux fois dans du benzène anhydre. On obtient ainsi de fines aiguilles incolores F 228°, sublimables au-dessus de 190° environ, avec un rendement de 7 à 7,5 g. Ce composé donne une coloration d'halochromie jaune pâle avec la diméthylaniline, mais n'a donné aucun complexe π isolable avec divers donneurs d'électrons (pyrène, méthoxy-3 pyrène, benzo-1.2 carbazole, etc.); l'analyse centésimale montre que c'est un *composé octabromé* ($C_{14}H_2O_3Br_8$, calculé %, Br 74,59; trouvé %, Br 74,46).

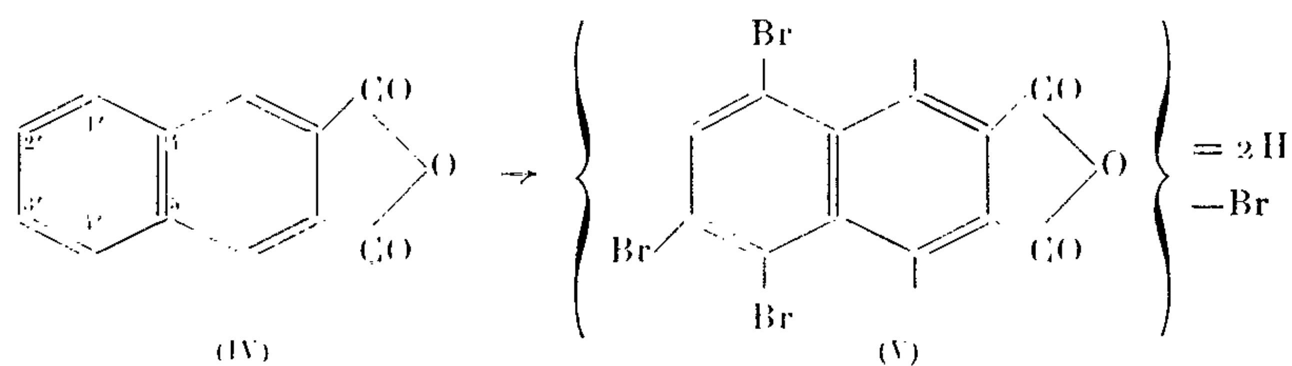
La constitution de l'anhydride octabromé ainsi préparé a été déterminée de la façon suivante : on chauffe au reflux pendant 5 h une solution de 7 g de ce corps dans 100 ml d'éthanol en présence de 15 ml d'acide sulfurique, afin de réaliser une estérification aussi poussée que possible. On évapore ensuite l'excès d'éthanol, laisse refroidir, verse dans l'eau, et extrait le produit de la réaction par du benzène, ce qui laisse un léger précipité constitué par un peu d'anhydride octabromé non alcoolysé. La couche benzénique est lavée à l'eau, desséchée sur chlorure de calcium, le solvant est chassé, et le résidu est rectifié sous vide. On obtient ainsi environ 4 à 5 g d'un produit $É_{15}$ 225-250°, qui cristallise dans le méthanol sous forme de fines aiguilles brillantes incolores, F 63° : c'est le *tétra-*

bromo-2.3.4.5 *benzoate d'éthyle* (II) ($C_9H_6O_2Br_4$, calculé %, C 23,17; H 1,29; Br 68,66; trouvé %, C 23,28; H 1,20; Br 68,92). En effet, l'hydrolyse de cet ester, réalisée par chauffage pendant 8 h en milieu potassique et dans l'éthanol, conduit à un acide cristallisant du toluène sous forme de fines aiguilles brillantes, incolores, F 233-234° ($C_7H_2O_2Br_4$, calculé %, C 19,17; H 0,45; Br 73,06; trouvé %, C 19,60; H 0,60; Br 72,95). C'est donc un acide benzoïque tétrabromé, qu'on peut identifier à l'*acide tétrabromo*-2.3.4.5 *benzoïque* (III), déjà préparé par une méthode différente et beaucoup plus compliquée (six stades à partir de l'*o*-toluidine) par Van de Bunt ([3]) (F 234°). Ainsi, l'action du brome, dans des conditions énergiques, a conduit à l'anhydride de l'*acide tétrabromo*-2.3.4.5 *benzoïque* (I); cette réaction



permet de préparer l'acide (III) plus aisément que par la méthode de Van de Bunt.

En appliquant une technique d'halogénation analogue à l'anhydride benzo-4.5 phtalique (IV) (12 g de ce corps étant traités par 57,6 g de brome dans 60 g d'oléum, 20 mn à 60°, puis 3 h à 155°, et enfin 30 mn vers 165°), nous avons obtenu un *anhydride benzo*-4.5 *phtalique tétrabromé* (4 g), cristallisant de l'acide acétique sous forme de fines aiguilles légèrement jaunâtres, F 319° ($C_{12}H_2O_3Br_4$, calculé %, C 28,01; H 0,40; trouvé %, C 28,04; H 0,63). La structure de ce corps n'a pas pu être entièrement élucidée, car, en raison de l'insolubilité du produit, son spectre de résonance magnétique nucléaire n'a pas pu être déterminé. Mais, étant donné que l'acide β-naphtoïque, traité par le brome, conduit d'abord à l'acide bromo-5 naphtoïque-2, puis à l'acide dibromo-5.8 naphtoïque-2 ([4]), il y a tout lieu de penser que, dans la molécule de notre anhydride benzo-4.5 phtalique tétrabromé, les positions 5 et 8 (et probablement la position 6 également) sont substituées. On arrive donc à la structure (incomplètement fixée) (V) pour ce corps, lequel



doit être, soit l'anhydride tétrabromo-1'.2'.3'.4' benzo-4.5 phtalique, soit l'anhydride tétrabromo-1'.3'.4'.3 benzo-4.5-phtalique; cette dernière structure semble être moins probable que la première, étant donné la faible réactivité des positions *ortho* par rapport aux fonctions carboxyle ou anhydride d'acide.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) N. JUVALTA, Brevet allemand D. R. P. n° 50.177 (*Friedländer*, 2, 1889, p. 94).

(2) N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3475; *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 761.

(3) C. VAN DE BUNT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 48, 1929, p. 140.

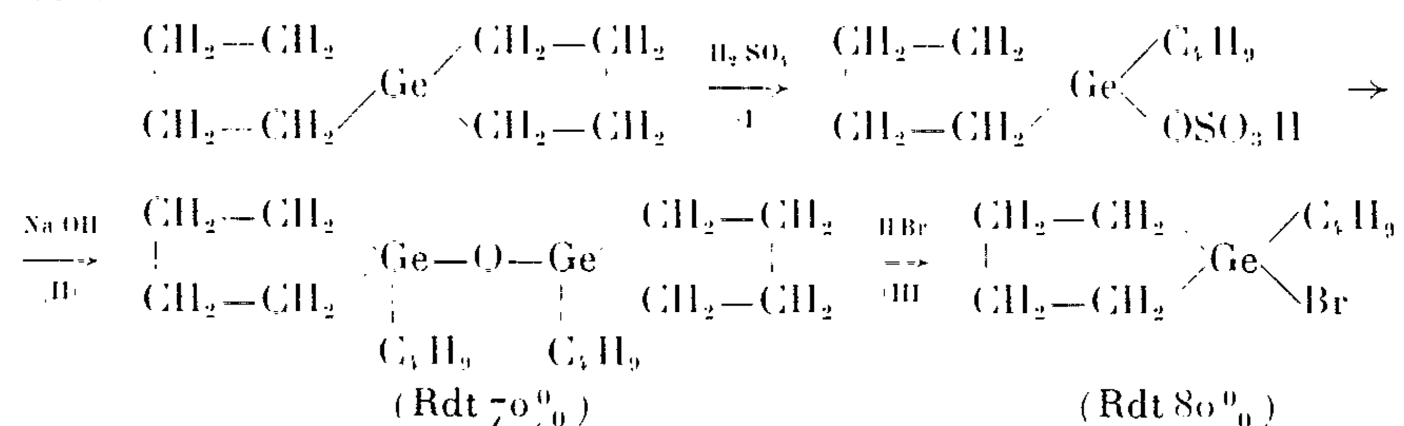
(4) A. G. EKSTRAND, *J. prakt. Chem.*, 43, 1891, p. 409; D. G. KERKHOF, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 51, 1932, p. 739; H. GOLDSTEIN et K. STERN, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1940, p. 809.

(*Institut de Chimie des Substances Naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse en série germanocyclanique*. Note (*) de MM. **Pierre Mazerolles** et **Jacques Dubac**, présentée par M. Marcel Delépine.

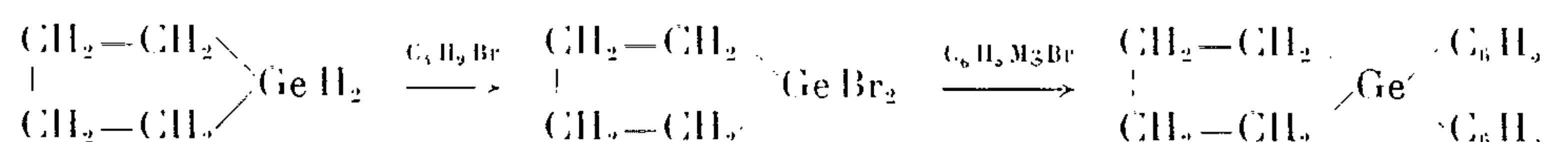
Préparation de nouveaux composés cyclaniques du germanium : le cycle germanocyclopentanique est stable vis-à-vis de la plupart des réactifs organiques.

Des dérivés germanocyclaniques ont déjà été décrits : à trois ([1]), à cinq [([2]), ([3]), ([4])], à six chaînons [([2]), ([5]), ([6]), ([7])]. L'action du tétrachlorure de germanium sur le dimagnésien du dibromo-1.4 butane conduit, après réduction, à deux dérivés germanocyclaniques, le germanocyclopentane (Rdt 20 %), et le germano-5 spiro-[4.4] nonane. Toutefois, à partir de ce composé, grâce à l'action de l'acide sulfurique qui ouvre *un seul* cycle sur les deux, nous avons pu obtenir le butylbromogermanocyclopentane. Cette réaction accroît le rendement de la synthèse en dérivés monocycliques :

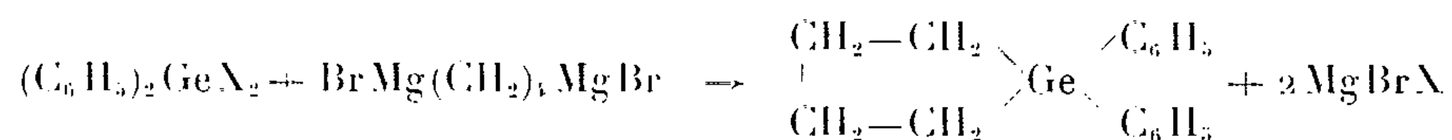


Synthèse du diphénylgermanocyclopentane. — Ce composé essentiel en synthèse germanocyclopentanique peut être obtenu de deux manières :

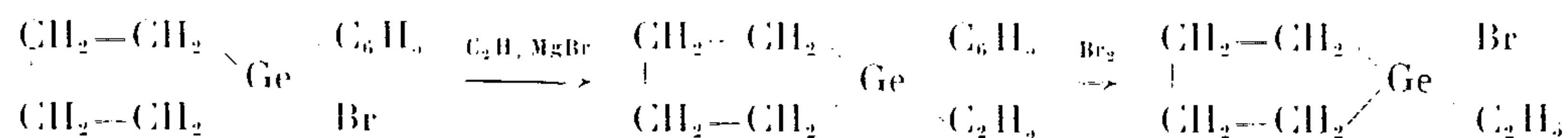
a. A partir du germanocyclopentane :



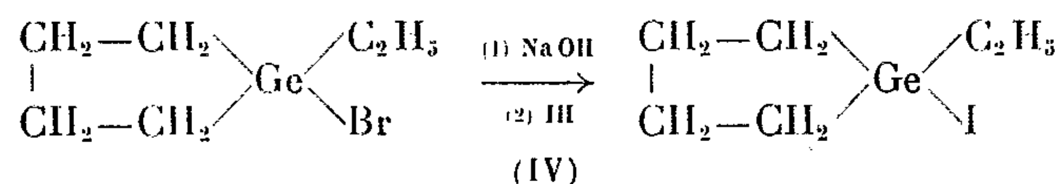
b. A partir des diphényldihalogénogermanes (X = Br ou Cl); Rdt 45 % :



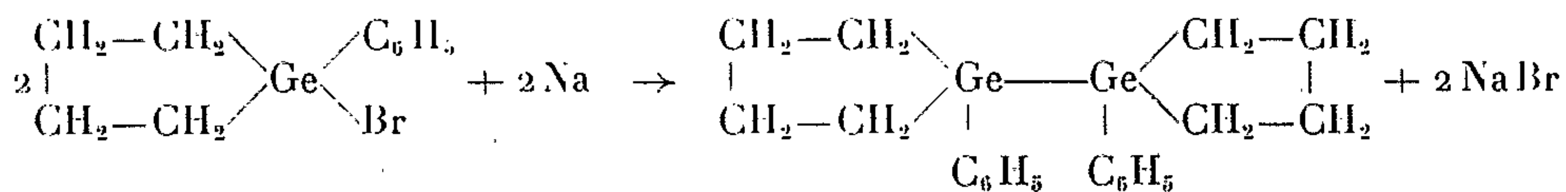
Synthèse des alcoylbromo- et alcoyliodogermanocyclopentanes. — L'action du bromure d'éthylmagnésium sur le phénylbromogermanocyclopentane conduit au phényléthylgermanocyclopentane (Rdt 87 %). Le brome à froid, sans catalyseur, clive la liaison germanium-carbone (aryl) de ce dérivé, avec formation d'éthylbromogermanocyclopentane (Rdt 85 %) :



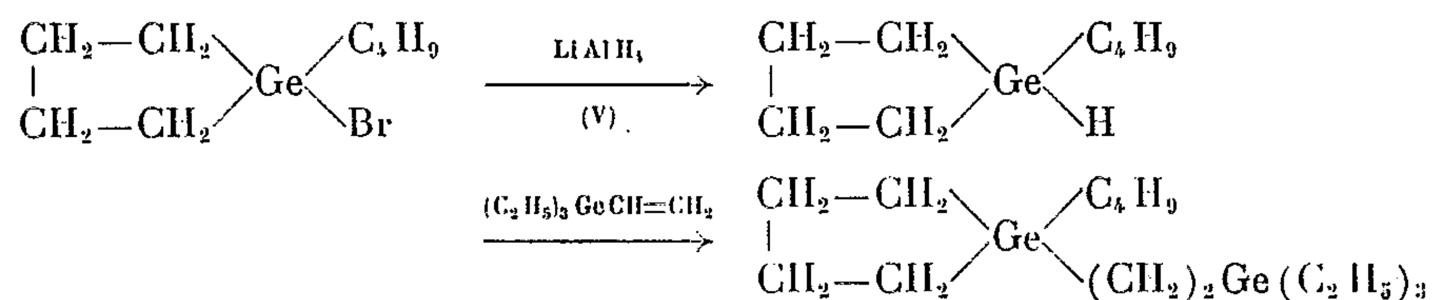
L'iode à froid est sans action sur le phényléthylgermanocyclopentane; à chaud la réaction est complexe. Mais l'action de la soude sur l'éthylbromogermanocyclopentane, suivie de l'action de l'acide iodhydrique, donne l'éthyliodogermanocyclopentane pur (Rdt 40 %) :



Synthèse du di-(phénylgermanocyclopentyle). — Ce digermane est préparé par action du sodium sur le phénylbromogermanocyclopentane (Rdt 80 %) :

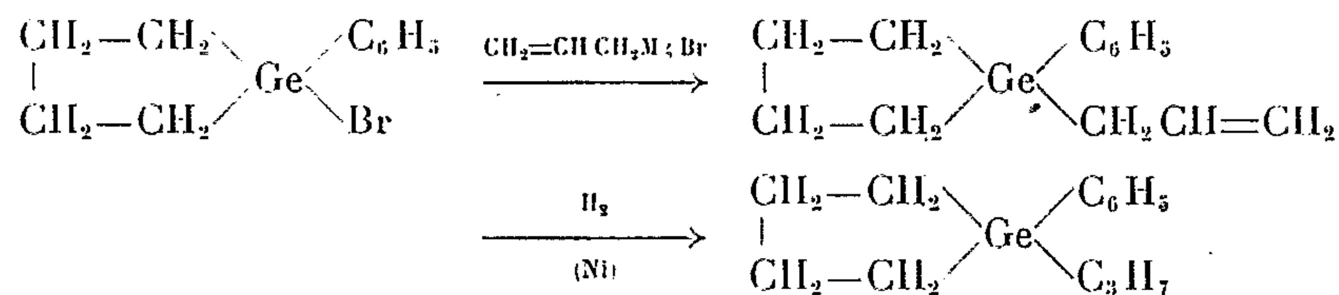


Réactivité de la liaison germanium-hydrogène. — La liaison germanium-hydrogène du butylgermanocyclopentane (obtenu par réduction du butylbromogermanocyclopentane, Rdt 90 %), présente une réactivité voisine de celle des composés aliphatiques isologues : le butyl-diéthyl-3.3 germano-3 amylgermanocyclopentane est isolé par l'action du butylgermanocyclopentane sur le triéthylvinylgermanium (Rdt 70 %).



Stabilité du cycle germanocyclopentanique. — *a.* Les bases, les hydracides sont sans action sur le cycle germanocyclopentanique [(II), (III), (IV)]. L'acide sulfurique l'ouvre (I).

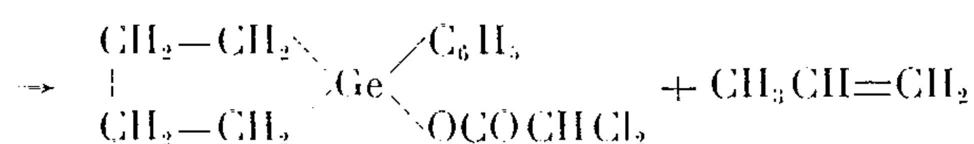
b. Réduction, hydrogénation : l'hydrure $LiAlH_4$ est sans action (V); l'hydrogénation catalytique du phénylallylgermanocyclopentane (obtenu par l'action du bromure d'allylmagnésium sur le phénylbromogermanocyclopentane, Rdt 82 %) donne le phénylpropylgermanocyclopentane (Rdt 90 %) :



c. Action des acides organiques : les acides organiques forts clivent la liaison germanium-carbone (allyl) du phénylallylgermanocyclopentane sans altération du cycle; avec l'acide dichloroacétique on obtient le

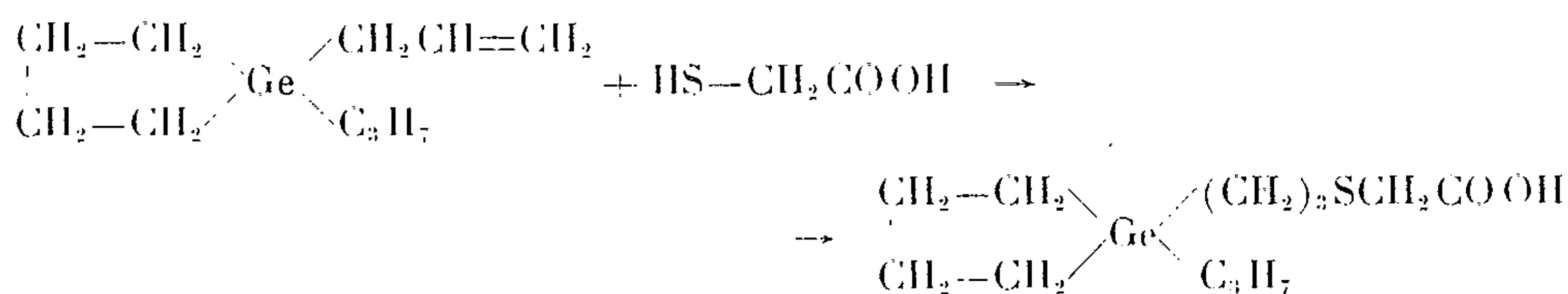
dichloroacétate de phénylgermanocyclopentane (Rdt 88 %) :

$(CH_2)_4Ge(C_6H_5)CH_2CH{=}CH_2 + CHCl_2COOH \rightarrow$



L'acide thioglycolique s'additionne sur la liaison éthylénique du propylallylgermanocyclopentane (Rdt 87 %) :

$(CH_2)_4Ge(C_6H_5)C_3H_7 \xrightarrow{Br_2} (CH_2)_4Ge(Br)C_3H_7 \xrightarrow{CH_2{=}CHCH_2MgBr} (CH_2)_4Ge(CH_2CH{=}CH_2)C_3H_7$



La stabilité du cycle germanocyclopentanique nous a permis de préparer de nouveaux composés organogermaniques dont les constantes physiques et les analyses sont consignées dans le tableau ci-dessous :

	É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	RM_D calc.	RM_D tr.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.
$(CH_2)_4GeC_6H_5$ C_2H_5	140/20	1,1614	1,5441	63,9	63,8	61,36	61,45	7,72	7,72
$[(CH_2)_4GeC_4H_9]_2O$	111/0,2	1,1877	1,4956	95,7	95,3	49,57	49,69	8,84	8,93
$(CH_2)_4GeCH_2CH{=}CH_2$ C_6H_5	108/1,7	1,1575	1,5551	68,1	68,4	63,24	63,36	7,35	7,43
$(CH_2)_4Ge{-}Ge(CH_2)_4$ C_6H_5 C_6H_5	176/0,6	1,3078	1,6085	109,0	108,9	58,35	58,22	6,36	6,50
$(CH_2)_4GeOCOCHCl_2$ C_6H_5	123/0,28	1,4290	1,5505	74,5	74,5	43,18	43,27	4,22	4,35
$(CH_2)_4GeCH_2CH_2Ge(C_2H_5)_3$ C_4H_9	131/0,6	1,1168	1,4940	97,6	97,4	51,42	51,41	9,71	9,53
$(CH_2)_4GeH$ C_4H_9	179/755	1,0694	1,4756	49,0	49,2	51,42	51,54	9,71	9,63
$(CH_2)_4GeC_3H_7$ C_6H_5	104/0,8	1,1354	1,5383	68,6	68,6	62,73	62,59	8,10	7,99
$(CH_2)_4Ge(CH_2)_3SCH_2COOH$ C_3H_7	158/0,25	1,2114	1,5201	76,9	76,5	47,25	47,27	7,93	7,94

	É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	RM_D calc.	RM_D tr.	Ge % calc.	Ge % tr.	X % calc.	X % tr.
$(CH_2)_4\underset{C_2H_5}{\underset{\vert}{Ge}}Br$	75/9	1,5261	1,5201	47,2	47,3	30,54	30,6	33,62	33,62
$(CH_2)_4\underset{C_3H_7}{\underset{\vert}{Ge}}Br$	92,5/10	1,4642	1,5153	51,9	51,9	28,84	28,9	31,75	31,65
$(CH_2)_4\underset{C_4H_9}{\underset{\vert}{Ge}}Br$	82/2,2	1,4134	1,5120	56,5	56,4	27,32	27,4	30,07	30,05
$(CH_2)_4\underset{C_2H_5}{\underset{\vert}{Ge}}I$	113/28	1,7450	1,5631	52,8	52,9	44,58	44,3	25,50	25,71

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) M. E. Volpin, Yu. D. Koreshkov, V. G. Dulova et D. N. Kursanov, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 107-122.

(2) P. Mazerolles, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1907.

(3) F. C. Leavitt, T. A. Manuel et F. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3163.

(4) H. Gilman et E. A. Zuech, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2522.

(5) R. Schwarz et W. Reinhardt, *Ber.*, 65, 1932, p. 1743.

(6) M. C. Henry et J. G. Noltes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 561.

(7) A. G. Davies et C. D. Hall, *Chem. and Ind.*, 1958, p. 1695.

(Laboratoire des Organométalliques,
Faculté des Sciences de Toulouse.)

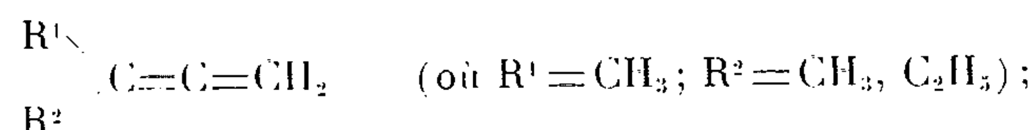
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la* N-*bromosuccinimide sur quelques hydrocarbures alléniques.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand** et **Robert Maurin**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'action de la N-bromosuccinimide sur les hydrocarbures alléniques, dans le tétrachlorure de carbone conduit à deux types de composés : des monobromures de substitution et des dibromures d'addition.

Les N-bromoimides sont désormais utilisées couramment comme agents d'halogénation des oléfines, mais l'action de la N-bromosuccinimide sur les carbures alléniques a été assez peu étudiée et a fait à notre connaissance l'objet d'un seul Mémoire (1). La réaction aboutissait surtout à des produits d'addition du type bromo-succinimido-alcoyle et à des dibromures.

Nous avons repris ici l'étude de cette réaction sur deux types de carbures alléniques :

a. des carbures à chaîne ramifiée



$$\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix} \!\!> C{=}C{=}CH_2 \qquad (\text{où } R^1 = CH_3;\ R^2 = CH_3,\ C_2H_5);$$

b. des carbures à chaîne linéaire



$$R{-}CH{=}C{=}CH_2.$$

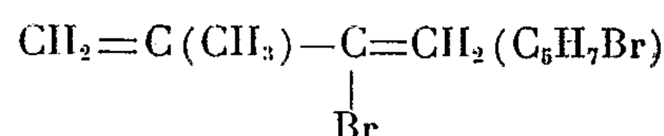
Ces deux types de carbures conduisent aux mêmes catégories de composés : monobromures de substitution et dibromures d'addition.

Mode opératoire. — La réaction mettant en présence la N-bromosuccinimide (les 4/5 de la quantité théorique) et le carbure allénique est effectuée au reflux et sous agitation dans du tétrachlorure de carbone rigoureusement sec; il n'a pas été introduit de peroxyde de benzoyle, ceci n'excluant pas la présence de radicaux libres, les carbures alléniques donnant eux-mêmes assez facilement des peroxydes. La réaction terminée, on essore le résidu solide qu'on lave par du tétrachlorure de carbone qui est joint au filtrat.

Le solvant est alors chassé sous faible pression et les produits distillés également sous pression réduite. Alors que les études précédentes font état d'un défaut de succinimide en fin de réaction, on en récupère ici 98 % et, de ce fait, on n'obtient pas de produits du type bromo-succinimido-alcoyle qui résultent de l'addition d'une molécule de N-bromoimide sur l'enchaînement allénique. Remarquons que si le résidu final obtenu en fin de réaction semble bien dans le cas des carbures ramifiés, être de la succinimide (F 121°,5 au lieu de 123°), celui obtenu par action sur les carbures à chaîne linéaire (F 214°,5) n'a pu pour l'instant être identifié.

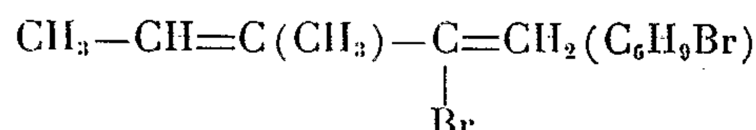
Les bromures suivants ont été séparés :

1. PRODUITS DE SUBSTITUTION. — *a.* Le bromo-2 méthyl-3 butadiène-1.3 :

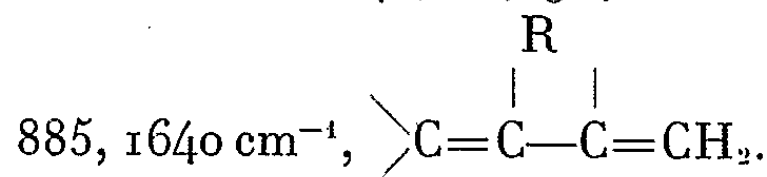


à partir du méthyl-3 butadiène-1.2. Il a été obtenu par Petrov ainsi que J.-C. Traynard par action de l'acide bromhydrique sur le méthyl-3 butényne (2). $É_{38}$ 35°C; n_D^{20} 1,504; d_4^{20} 1,33; ce produit très instable, se polymérise rapidement.

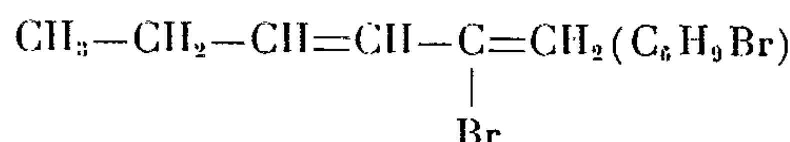
b. Le bromo-2 méthyl-3 pentadiène-1.3 :



à partir du méthyl-3 pentadiène-1.2. Il a été obtenu par J.-C. Traynard par action de l'acide bromhydrique sur le méthyl-3 pentène-3 yne-1 (2). $É_{37}$ 54-54,5°C; d_4^{19} 1,291; n_D^{19} 1,5015. Spectre infrarouge : 1590, 1615, 885, 1640 cm⁻¹,



c. Le bromo-2 hexadiène-1.3 :



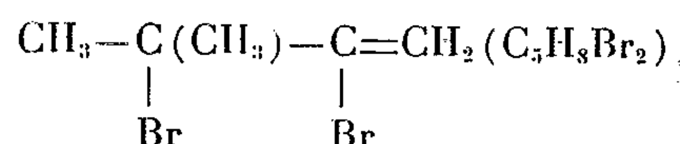
à partir de l'hexadiène-1.2. Il a été obtenu par M. Bertrand et J. Le Gras (3). $É_{23}$ 40°C; n_D^{21} 1,478; d_4^{21} 1,211. Spectre infrarouge : 1635, 1620, 1710, 890 cm^{-1} $>C=CH-C=CH_2$.

2. DIBROMURES D'ADDITION. — On obtient à chaque fois un mélange de deux dibromures isomères qui résultent de l'addition de deux atomes de brome, soit sur la double liaison interne, soit sur la double liaison terminale de l'enchaînement allénique.

a. Dibromo-1.2 méthyl-3 butène-2 :

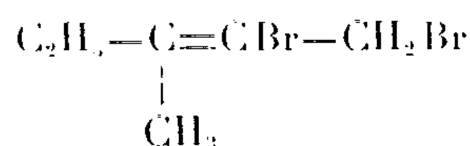


et dibromo-2.3 méthyl-3 butène-1 :

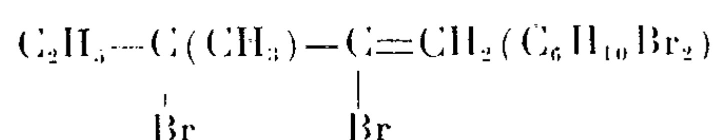


à partir du méthyl-3 butadiène-1.2. $É_1$ 40°C; n_D^{20} 1,5338; d_4^{20} 1,69. Rdt 12 %. Spectre infrarouge : 1640 cm^{-1}, C=C interne correspondant au premier isomère; 900 cm^{-1}, $>C=CH_2$ correspondant au second isomère.

b. Dibromo-1.2 méthyl-3 pentène-2 :

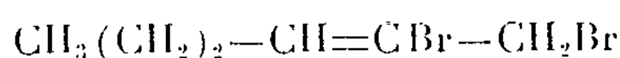


et dibromo-2.3 méthyl-3 pentène-1 :

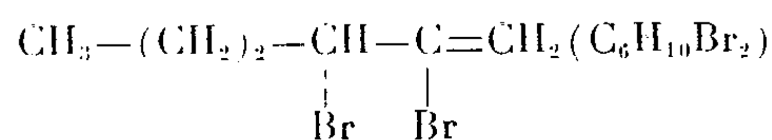


à partir du méthyl-3 pentadiène-1.2. $É_{0,7}$ 54°C; n_D^{20} 1,525; d_4^{20} 1,6116. Rdt 30 %. Spectre infrarouge : 1630 cm⁻¹, C=C interne; 900 cm⁻¹, >C=CH₂.

c. Dibromo-1.2 hexène-2 :



et dibromo-2.3 hexène-1 :



à partir de l'hexadiène-1.2. $É_{0,6}$ 46,5°C; n_D^{20} 1,5205; d_4^{20} 1,603. Rdt 36,5 %. Spectre infrarouge : 1630 cm⁻¹, C=C interne; 900 cm⁻¹, >C=CH₂.

Identification des dibromures. — 1° La déshalogénation des dibromures d'addition par le zinc, en milieu alcoolique conduit à des carbures alléniques qui ont été identifiés à l'aide de leur spectre infrarouge et de leurs constantes physiques :

a. Les dibromo-1.2 méthyl-3 butène-2 et dibromo-2.3 méthyl-3 butène-1 conduisent au méthyl-3 butadiène-1.2;

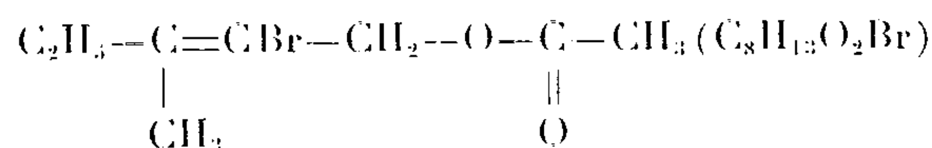
b. Les dibromo-1.2 méthyl-3 pentène-2 et dibromo-2.3 méthyl-3 pentène-1 au méthyl-3 pentadiène-1.2;

c. Les dibromo-1.2 hexène-2 et dibromo-2.3 hexène-1 conduisent à l'hexadiène-1.2, ce qui confirme la présence de deux halogènes vicinaux.

2° Par action de l'acétate de sodium en milieu acétique, seul le brome en position allylique est substitué. Les couples de dibromures isomères conduisent à un acétate éthylénique bromé primaire, le bromure allylique primaire donnant lieu à une substitution normale, tandis que le bromure allylique secondaire ou tertiaire réagit vraisemblablement suivant le mécanisme SN'_2 avec transposition allylique.

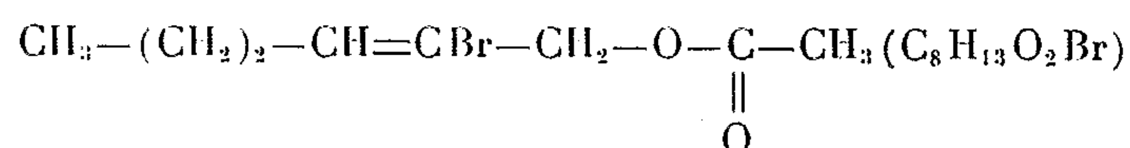
Les bromoacétates suivants ont été obtenus :

a. L'acétate du bromo-2 méthyl-3 pentène-2 ol-1 :



à partir des dibromo-1.2 méthyl-3 pentène-2 et dibromo-2.3 méthyl-3 pentène-1. $É_{0,4}$ 52°C; n_D^{21} 1,4812; d_4^{21} 1,312. Rdt 62 %. Spectre infrarouge : 1750, 1230 cm^{-1}, acétate; 1648 cm^{-1}, C=C interne.

b. L'acétate du bromo-2 hexène-2 ol-1 :

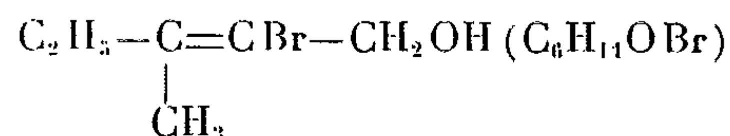


$$CH_3-(CH_2)_2-CH=CBr-CH_2-O-\underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{C}-CH_3 \ (C_8H_{13}O_2Br)$$

à partir des dibromo-1.2 hexène-2 et dibromo-2.3 hexène-1. $É_{0,8}$ 68°C; n_D^{20} 1,472; d_4^{20} 1,288. Rdt 78 %. Spectre infrarouge : 1748, 1225 cm^{-1}, acétate; 1660 cm^{-1}, C=C interne.

Par saponification on obtient les alcools α-éthyléniques bromés primaires correspondants :

a. Le bromo-2 méthyl-3 pentène-2 ol-1 :



$$C_2H_5-\underset{\displaystyle \overset{|}{CH_3}}{C}=CBr-CH_2OH \ (C_6H_{11}OBr)$$

à partir de l'acétate correspondant. $É_{0,7}$ 50,5°C; n_D^{24} 1,5059; d_4^{24} 1,364. Spectre infrarouge : 3 380 cm^{-1}, OH; 1450, 1020 cm^{-1}, alcool primaire; 1650 cm^{-1}, C=C interne.

b. Le bromo-2 hexène-2 ol-1 :



$$CH_3-(CH_2)_2-CH=CBr-CH_2OH(C_6H_{11}OBr)$$

à partir de l'acétate correspondant. $É_{0,6}$ 54,5°C; n_D^{21} 1,486; d_4^{21} 1,287. Spectre infrarouge : 3 325 cm^{-1}, OH; 1050 cm^{-1}, alcool primaire; 1650 cm^{-1}, C=C interne.

L'action de la N-bromosuccinimide sur les hydrocarbures alléniques a donc conduit à deux types de composés : des monobromures diéniques formés au cours d'une réaction de substitution dont la nature reste à préciser et des dibromures d'addition. On a pu constater que les carbures linéaires du type hexadiène-1.2 réagissent plus lentement et conduisent à une plus grande quantité de dibromures que leur isomère ramifié. D'autre part, le résidu final n'est pas de la succinimide.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) G. PEIFFER, Faculté des Sciences de Marseille, 1962.

(2) J.-C. TRAYNARD, *Thèse*, Faculté des Sciences de Marseille, 1961.

(3) M. BERTRAND et J. LE GRAS, résultats non publiés.

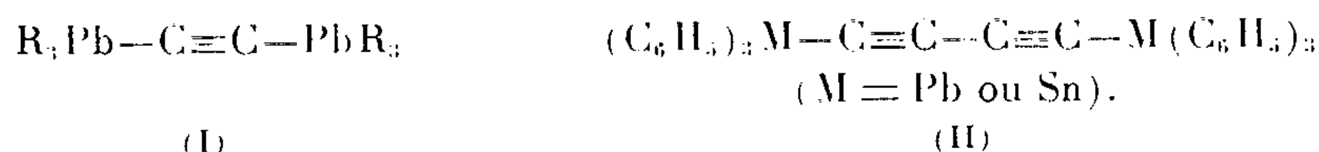
(*Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés mono- et polyacétyléniques du plomb et de l'étain*. Note (*) de MM. **Jean-Claude Masson, Minh Le Quan, Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, transmise par M. Georges Champetier.

Les dérivés acétyléniques et vinylacétyléniques du plomb peuvent être préparés par réaction de trialkyl- ou de triarylhalogénoplomb sur les dérivés sodés acétyléniques correspondants. Plusieurs composés di- et triacétyléniques du plomb et de l'étain ont été obtenus par une méthode analogue. L'étude des dérivés propargyliques et alléniques du plomb a été commencée.

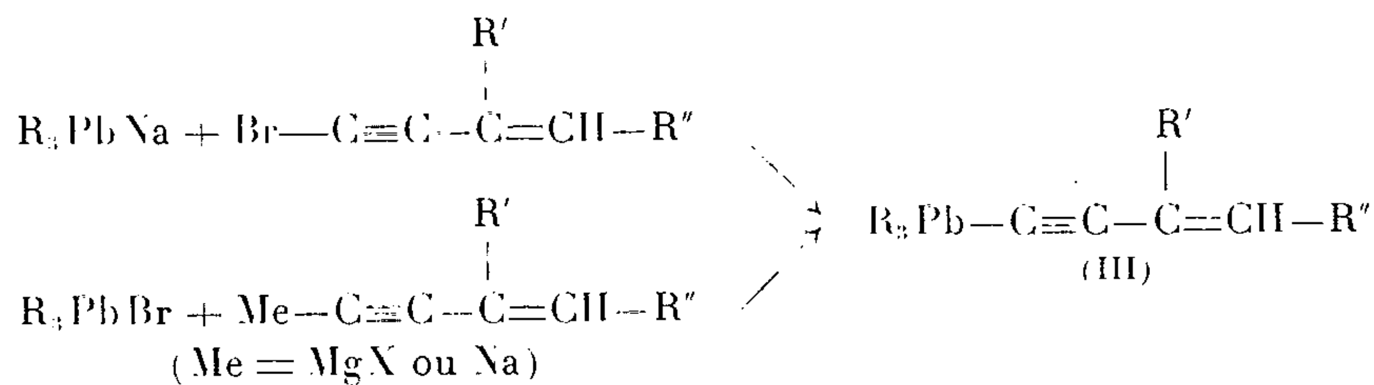
Les composés acétyléniques du plomb ont fait jusqu'à présent l'objet d'un nombre restreint d'études.

Hartmann et ses collaborateurs ont obtenu différents acétyléniques symétriques du type (I) ($R = C_2H_5$, C_6H_5, *o* et *p*-CH_3—C_6H_4, C_6H_5—CH_2—CH_2 et C_6H_{11}) [(1), (2)] par réactions de triakyl- ou de triarylbromoplomb sur divers acétylures alcalins dans l'ammoniac liquide.

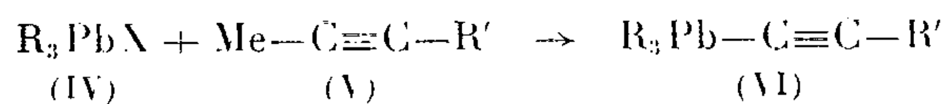


Les diacétyléniques (II) dérivant du plomb ou de l'étain ont été préparés par un procédé analogue (3).

Enfin les vinylacétyléniques (III) renfermant du plomb ou de l'étain ont été décrits à plusieurs reprises [(4) à (8)] en particulier comme résultat de l'action du triphénylplomb-sodium sur le vinylacétylénique bromé correspondant [(6), (7), (8)] :



Nous avons pu atteindre les dérivés monoacétyléniques (VI) du plomb à partir des dérivés halogénés (IV) et des alcynures métalliques (V).



En opposant le triéthylchloroplomb (IV, $R = C_2H_5$, $X = Cl$) aux magnésiens acétyléniques, les dérivés (VI) sont obtenus avec des rendements moyens. Les résultats sont encore moins bons en utilisant les alcynures alcalins dans le mélange ammoniac liquide-diméthylformamide. Les meilleurs rendements sont obtenus en traitant le triéthylchloroplomb par un alcynure alcalin (formé par action directe du métal) en suspension dans

le pentane pendant 3 h au reflux. Le composé aliphatique (VI) est directement distillé sous vide; il se présente sous forme d'un liquide instable à l'air et à la chaleur.

Les triphénylbromo- et triphényliodoplomb (IV, $R = C_6H_5$ $X = Br$ ou I) beaucoup plus inertes ne se prêtent pratiquement pas à une synthèse magnésienne. Là encore, la transformation s'effectue très bien par réaction d'un acétylure alcalin au reflux du toluène pendant 5 ou 6 h. Le produit aromatique (VI) est généralement un solide stable, recristallisable dans le pentane.

Le tableau suivant groupe les résultats obtenus :

TABLEAU I.

Produits.	Rdt (%).	Constantes physiques.	Spectres infrarouges (± 10 cm⁻¹). C≡C.	C=C (*).	Spectres ultraviolets λ (mμ) (ε.10⁻³).
$(C_6H_5)_3PbC\equiv C-CH_3$	50	Huile	2 150	–	–
$(C_6H_5)_3PbC\equiv C-C_2H_5$	53	F 64°	2 150	–	–
$(C_6H_5)_3PbC\equiv C-C_6H_5$	52	F 56°	2 140	–	250 (25,8) 262 (23,6)
$(C_6H_5)_3PbC\equiv C-$[cycle]	41	F 50°	2 120	1 590	218 (48)
$(C_6H_5)_3PbC\equiv C-$[cycle]	53	F 84°	2 110	1 600	218 (51,3)
$(C_2H_5)_3PbC\equiv CH$	30	$É_{2,5}$ 110°	2 100 ([a])	–	–
$(C_2H_5)_3PbC\equiv C-CH_3$	40	$É_{1,5}$ 81°	2 150	–	–
$(C_2H_5)_3PbC\equiv C-C_2H_5$	64	$É_3$ 105°	2 150	–	–
$(C_2H_5)_3PbC\equiv C-C_6H_5$	42	$É_1$ 66°	2 200	–	239 (28,8) 250 (28,6)
$(C_2H_5)_3PbC\equiv C-$[cycle]	30	$É_{1,5}$ 95°	2 110	1 600	–

(*) Perkin Elmer 237; ([a]) ≡C—H : 3 300 cm⁻¹.

La méthode a pu être appliquée à l'obtention de dérivés tétraalcynylés de l'étain.

$(CH_3-C\equiv C)_4Sn$; Rdt 65 %; F 139°C; infrarouge, C≡C = 2 170 cm⁻¹.

Les composés polyacétyléniques du plomb et de l'étain ont été généralement obtenus à partir de l'alcynure correspondant (formé à partir d'amidure de sodium) dans l'ammoniac liquide à ébullition, pendant 2 à 3 h. Après évaporation de l'ammoniac les produits sont recristallisés dans le pentane :

TABLEAU II.

Produits.	Rdt (%).	F (°C).	Infrarouge (cm⁻¹). C≡C.		Ultraviolet λ (mμ) (ε.10⁻³).
$(C_6H_5)_3SnC\equiv C-C\equiv C-CH_3$	40	Huile	2 100	2 230	207 (56) 252 (1,3) 258 (1,1) 265 (1)
$(C_6H_5)_3PbC\equiv C-C\equiv C-CH_3$	42	55	2 080	2 230	242 (5,1) 250 (2,8) 257 (2) 264 (1,6)
$(C_6H_5)SnC\equiv C-C\equiv C-C_6H_5$	55	68	2 100	2 200	210 (62) 221 (59,5) 232 (84) 265 (22) 271 (33) 298 (29)
$(C_6H_5)_3PbC\equiv C-C\equiv C-C_6H_5$	55	81	2 100	2 210	252 (9,1) 265 (19,3) 281 (31,3) 298 (27,5)

Dans ces conditions, l'emploi du diacétylène (mole à mole) permet d'isoler à côté de l'acétylénique vrai le produit symétrique correspondant, séparables par cristallisation. Avec le triacétylène le dérivé symétrique a été isolé dans la série de l'étain.

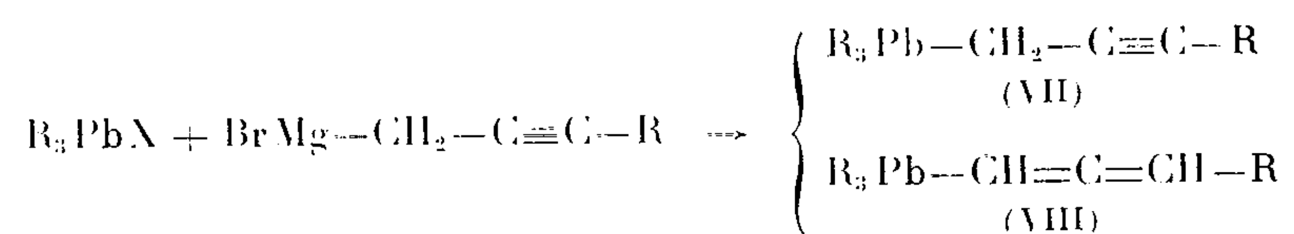
TABLEAU III.

Produits.	Rdt (%).	F (°C).	Infrarouge (cm⁻¹). C≡C.		Ultraviolet λ (mμ) (ε.10⁻³).
$(C_6H_5)_3Sn(C{\equiv}C)_2H$	30	99 (déc.)	2 025	2 180 ([a])	203 (60) 250 (1,5) 258 (1,1) 264 (1,2)
$(C_6H_5)_3Sn(C{\equiv}C)_2Sn(C_6H_5)_3$	40	245 (déc.) ([c])	2 050	–	212 224 250 258 264
$(C_6H_5)_3Sn(C{\equiv}C)_3Sn(C_6H_5)_3$	30	170 (déc.)	–	2 150	221 (125) 231 (127) 243 (165) 290 (1,8) 308 (1,6)
$(C_6H_5)_3Pb(C{\equiv}C)_2H$	30	93 (déc.)	2 020	2 040 ([b])	–
$(C_6H_5)_3Pb(C{\equiv}C)_2Pb(C_6H_5)_3$	40	187 (déc.) ([d])	2 050	–	–

([a]) ≡CH : 3 275 cm⁻¹; ([b]) ≡C—H : 3 300 cm⁻¹; ([c]), ([3]) F 245°C (déc.); ([d]), ([3]) F 187°C (déc.).

Dans tous les dérivés de l'étain et du plomb précédents, les bandes de vibration C≡C sont généralement fortes et dédoublées pour les composés polyacétyléniques. Pour ces derniers les spectres ultraviolets montrent une importante exaltation du coefficient d'extinction moléculaire.

Nous avons également entrepris l'étude des dérivés propargyliques du plomb. La réaction d'un bromure de propargylmagnésium sur un trialkyl- ou triarylhalogénoplomb se fait aisément. Le composé propargylique (VII) se forme en faible quantité; il est toujours accompagné de son isomère allénique (VIII) qui constitue en fait le produit principal de la réaction. Le rendement total est de l'ordre de 60 à 70 % :



Un fait semblable a été observé au laboratoire avec les éléments des colonnes IV *b*, V *b* et VI *b*. La proportion d'isomère allénique est d'autant plus importante que le numéro atomique de l'élément considéré est plus élevé.

Avec le bromotriphénylplomb et le bromure de propargyle nous avons obtenu les résultats suivants :

	Rdt (%) total.	Proportions relatives.	Infrarouge (cm⁻¹).
$(C_6H_5)_3Pb{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$	70	10	C≡C (2 100) ≡C—H (3 300)
$(C_6H_5)_3Pb{-}CH{=}C{=}CH_2$		90	C=C=C (1 950)

Nous avons déterminé les proportions relatives des deux isomères précédents grâce à l'intégration de leur spectre de résonance magnétique nucléaire, de plus ces derniers confirment les structures attribuées.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) C. Beermann et H. Hartmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 276, 1954, p. 20.

(2) H. Hartmann et W. Eschenbach, *Naturwissenschaften*, 46, 1959, p. 321.

(3) H. Hartmann, E. Dietz, K. Komorniczyk et W. Reiss, *Naturwissenschaften*, 48, 1961, p. 570.

(4) M. Le Quan, J. C. Billiotte et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 730.

(5) M. Le Quan et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 133.

(6) S. V. Zavgorodnii et A. A. Petrov, *Zhur obshchei Khim.*, 32, 1962, p. 3527; *C. A.*, 58, 1963, p. 12593.

(7) S. V. Zavgorodnii et A. A. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 143, 1962, p. 855; *C. A.*, 57, 1962, p. 3466.

(8) S. V. Zavgorodnii et A. A. Petrov, *Zhur. Obshchei Khim.*, 30, 1960, p. 1055; *C. A.*, 55, 1961, p. 360.

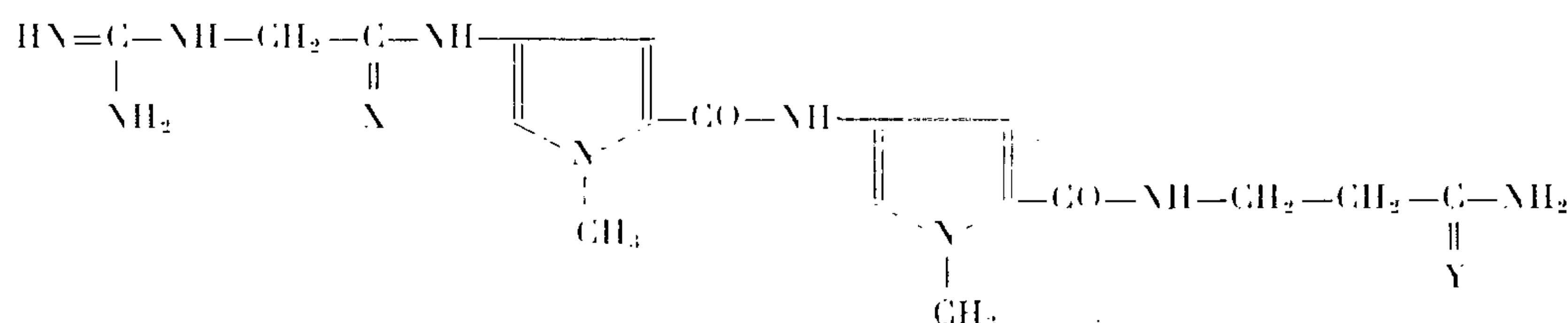
(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique,*
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et synthèse de la congocidine*. Note (*) de M. **Marc Julia** et Mme **Nicole Préau-Joseph**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

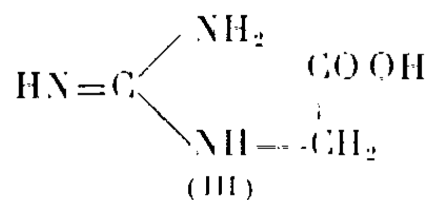
On propose pour la congocidine une formule un peu différente de celle qui a été attribuée à la nétropsine et l'on décrit sa synthèse.

En 1956 [1], nous avons publié les résultats que nous avions obtenus dans la dégradation alcaline de la congocidine [2] et nous en avons conclu que la congocidine était probablement identique à la nétropsine isolée par Finlay, Hochstein, Sobin et Murphy [3].

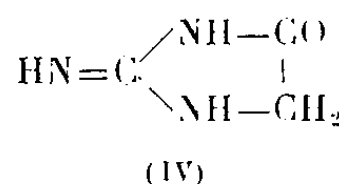
Peu de temps après, Waller, Wolf, Stein et Hutchings [4] ont proposé la formule (I) pour l'antibiotique T-1 384, formule à laquelle se sont ralliés Van Tamelen et coll. [[5], [7]] pour la nétropsine.



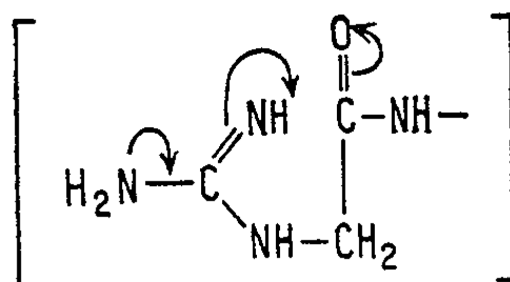
(I) X = NH, Y = O
(II) X = O, Y = NH



(III)

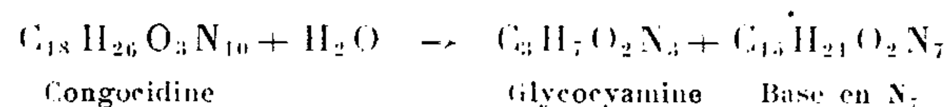


(IV)



(V)

Toutefois la formule (I) ne permettait pas d'expliquer les résultats que nous obtenons en dégradant la congocidine par l'acide chlorhydrique dans l'éthanol bouillant : dans ces conditions, il ne se forme pas d'ammoniac, mais on peut isoler uniquement 1 mole de glycocyamine (III) et 1 mole d'une base forte de formule $C_{15}H_{21}O_2N_7$. Cette dégradation peut être schématisée comme suit :



$$C_{18}H_{26}O_3N_{10} + H_2O \rightarrow C_3H_7O_2N_3 + C_{15}H_{21}O_2N_7$$

Congocidine — Glycocyamine — Base en N_7

La base en N_7 a été isolée et caractérisée sous forme d'un dichlorhydrate purifié à l'état de solvat avec 1 mole d'acétone et 1 mole d'eau, F 200-205° (décomposition). [$C_{15}H_{21}O_2N_7$, 2 HCl, C_3H_6O, H_2O, calculé % C 45,00; H 6,50; N 20,41; Cl 14;76; acétone 12,09; eau 3,75; trouvé %, C 44,90; H 6,50; N 20,27; Cl 14,65; acétone 12,3; eau (Fischer) 3,9.]

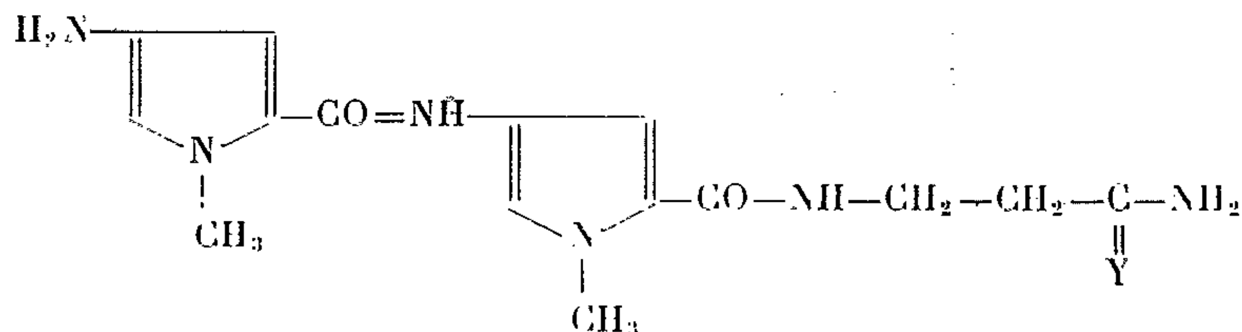
La base en N_7 donne également un dipicrate, F 200-205°. [$C_{15}H_{21}O_2N_7$, 2 ($C_6H_3O_7N_3$), H_2O, calculé %, C 40,15; H 3,62; N 22,55; trouvé %, C 40,05; H 3,60; N 22,50.]

Comme l'indiquent les analyses, la base en N_7 possède deux fonctions basiques salifiables : l'une des fonctions basiques est forte, l'autre est une base de caractère aromatique (test de Bratton et Marshall positif) dont le palier de neutralisation est à pH 5,8. La base en N_7 donne une coloration violette avec le chlorure ferrique et une coloration jaune vif avec le réactif d'Ehrlich.

Elle présente un spectre d'absorption caractéristique dans l'ultraviolet moyen. [A pH 1, maximum à 284 mμ ($\log \varepsilon = 4,33$). A pH 13, maximums à 245 mμ ($\log \varepsilon = 4,17$); 305 mμ ($\log \varepsilon = 4,28$); minimum à 264 mμ ($\log \varepsilon = 4,09$).]

L'obtention de la base en N_7 selon l'équation précédente est incompatible avec la présence, dans la congocidine, d'une liaison amidine entre la glycocyamine et le reste de la molécule comme cela est proposé dans la formule (I). En effet, la rupture de cette liaison impliquerait la perte d'ammoniac en même temps que l'élimination de la glycocyamine et la libération de l'amine à caractère aromatique et elle ne saurait laisser subsister une fonction basique forte.

L'ammoniac libéré lors de l'hydrolyse ménagée de la congocidine en milieu alcalin devrait provenir d'une autre partie de la molécule. Nous avons montré qu'il est libéré par l'hydrolyse de la fonction basique forte qui est conservée dans la base en N_7. En effet, traitée par la soude N à 20°, la base en N_7 libère lentement 1 mol d'ammoniac et elle donne la base $C_{15}H_{20}O_3N_6$ déjà obtenue à partir de la congocidine ([1]), de la nétropsine ([4]) et de l'antibiotique T-1384 ([5]). La structure de cette base en N_6 a été déterminée [([5]), ([7])] (VI) et sa synthèse décrite ([6]).



(VI) Y = O
(VII) Y = NH

Les propriétés de la base en N_7 seraient compatibles avec celles de l'amidine (VII) correspondant à (VI), ce qui nous conduit à proposer pour la congocidine la formule (II) dans laquelle la glycocyamine est

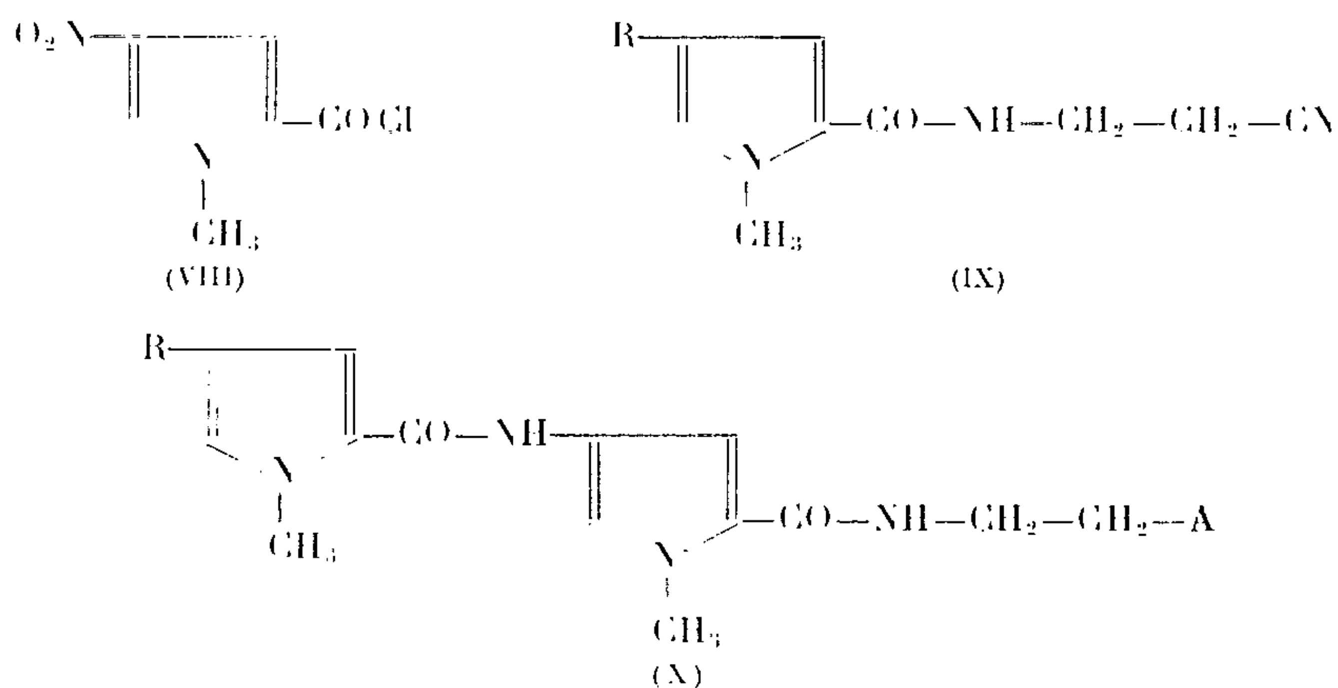
reliée au reste de la molécule par une simple liaison peptidique, tandis que le groupement amidine responsable de l'élimination de l'ammoniac est à l'autre extrémité de la molécule sous forme de β-alaninamidine. Ce groupement a été retrouvé dans d'autres antibiotiques tels que la noformicine [9] et l'amidinomycine [10].

La facilité avec laquelle la congocidine s'hydrolyse en milieu alcalin et l'obtention de la forme cyclisée glycocyamidine (IV) qui a été mise en évidence [[1], [3]] lors des hydrolyses alcalines très douces de la congocidine, alors que la soude dans des conditions plus énergiques donne la glycocyamine (III) [[1], [4]], ne sont pas incompatibles avec la formule (II) proposée pour la congocidine : elles peuvent s'expliquer par un phénomène d'hydrolyse intramoléculaire par un groupe voisin (V), processus déjà suggéré par Van Tamelen et Powell [7] qui faisaient intervenir le groupe guanidine terminal dans l'hydrolyse de la fonction amidine de (I) avec expulsion d'ammoniac. Des travaux récents ont, d'autre part, montré que les amides pouvaient être hydrolysés très facilement par intervention de groupes voisins [8].

La formule (II) étant compatible avec l'ensemble de nos observations sur la congocidine, nous avons entrepris de la vérifier par synthèse.

Le méthyl-1 chlorocarbonyl-2 nitro-4 pyrrole (VIII) a été condensé sur le β-aminopropionitrile pour donner (IX), $R = NO_2$, F 135° qu'on a réduit en (IX), $R = NH_2$, puis à nouveau condensé sur (VIII) pour obtenir (X), $R = NO_2$, $A = CN$, F 248°. Ce composé a été transformé en amidine (X), $R = NO_2$, $A = C(NH)NH_2$ (chlorhydrate, F 324-325°) et réduit en (VII) identifié à la base en N_7 par son dichlorhydrate, son dipicrate, son spectre ultraviolet, son spectre infrarouge et son pK.

L'aminoamidine (VII) a enfin été condensée avec l'acide guanidinoacétique sous l'action du dicyclohexylcarbodiimide dans le diméthylformamide pour donner (II); le produit a été isolé sous forme de sulfate et identifié avec le sulfate de la congocidine naturelle par son point de fusion (décomposition), son spectre d'activité biologique, son spectre ultraviolet à pH 1 et 13, ses réactions colorées et son R_f.



(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) M. Julia et N. (Préau)-Joseph, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 961.

(2) C. Cosar, L. Ninet, S. Pinnert-Sindico et J. Preud'homme, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1498.

(3) A. C. Finlay, F. A. Hochstein, B. A. Sobin et F. X. Murphy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 341.

(4) E. E. Van Tamelen, D. M. White, I. C. Kogon et A. D. G. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2157.

(5) C. W. Waller, C. F. Wolf, W. J. Stein et B. L. Hutchings, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1265.

(6) M. J. Weiss, J. S. Webb et J. M. Smith Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1266.

(7) E. E. Van Tamelen et A. D. G. Powell, *Chem. and Ind.*, 1957, p. 365.

(8) E. R. Battersby et J. C. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2076; T. Cohen et J. Lipowitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4864; M. L. Bender, *Chem. Rev.*, 60, 1960, p. 53; B. Witkop, *Advances in Protein Chemistry*, 16, 1961, p. 221.

(9) R. L. Peck, H. M. Shafer et F. J. Wolf, Brevet américain Merck, nº 2.804.463; *Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 8474.

(10) S. Nakamura, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo*, 9, 1961, p. 641; *Chem. Abstr.*, 56, 1962, p. 8581.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie thérapeutique*
et Laboratoires de Recherches de la Société
des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Vitry-sur-Seine.

GÉOLOGIE. — *Présence de dykes d'aïounite dans le Moyen Atlas marocain, au Sud de Khénifra (étude préliminaire).* Note (*) de M. **Guy Arsicault**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'aïounite vient d'être découverte dans les argiles rouges permo-triasiques du Moyen Atlas. D'expression pétrographique très voisine de celle du Maroc oriental, cette melteigite s'en distingue par sa grande basicité (SiO_2, 35,7 %). Elle contient des faciès leucocrates de différenciation, remarquables, mais de petite dimension : mestigmérite, roches syénitiques et granitiques.

L'aïounite est une melteigite ([1]) qui a été décrite pour la première fois par L. Duparc en 1925, provenant de la région de Mestigmeur, au Sud d'El Aïoun dans le Maroc oriental ([2]). P. Fallot en a découvert d'autres gisements aux environs de Taourirt. Puis, Mme E. Jérémine en 1948 ([3]) a donné une description pétrographique détaillée des aïounites et mestigmérites de ces deux premiers gisements. J. Marçais a signalé ([4]) des roches voisines des aïounites et mestigmérites dans le Rif. Enfin, J. Agard en 1950 ([5]) a publié une importante étude « sur l'âge et le mode de gisement des aïounites et mestigmérites du Maroc oriental ». En résumé, l'aïounite est surtout connue dans la région de Taourirt où les dykes ont une puissance de 0,50 à 3 m ([5]), exceptionnellement 15 m ([2]) et une longueur toujours inférieure au kilomètre. C'est dans une région géographiquement éloignée de celle-là que j'ai reconnu quelques nouveaux dykes dont le plus important a 6 km de longueur et une épaisseur atteignant localement 10 m. Notons cependant que, dans une région assez proche (complexe du Tamazert), J. Agard a décrit des dykes d'alnoïtes [([6]), ([7])] qui se rapprochent des aïounites.

1. *Localisation.* — Le dyke principal longe la route de Khénifra à Kasba-Tadla au Sud du pont de l'oued Serrou. Sa limite occidentale forme une petite falaise que le topographe a dessinée sur la carte de reconnaissance au 1/100 000 de 1950, Boujad — 7,8 entre Aourirht (carré 475-245), Mechra Hat El Tirhesaline, et la cote 831 (carré 480-245). C'est à H. Termier que revient le mérite d'avoir le premier représenté cet affleurement de roche éruptive sur sa carte géologique provisoire du Maroc central au 1/200 000 ([8]). Bien qu'il ait travaillé en une période de grave insécurité et sur un fond topographique de reconnaissance, il a pu dessiner la forme arquée du dyke dans le coin SE de sa carte (bled Lenda) sans toutefois le distinguer pétrographiquement des basaltes qui constituent à 12 km à l'Ouest la magnifique coulée de l'Oum er Rbia. Il n'est en contact avec aucune autre formation géologique que l'argile rouge du Permo-Trias. Le basalte doléritique qui s'intercale à la partie supérieure de cette argile affleure au voisinage à un niveau nettement plus élevé. J'ai, en outre, découvert quelques autres dykes, beaucoup plus petits, affleurant sur une centaine de mètres ou même parfois moins, à l'Est du dyke principal,

toujours dans les argiles rouges du Permo-Trias. L'un d'eux, morcelé par l'érosion, est facile à observer près de la route allant du pont du Serrou à El Kbab dans la région d'Ayerd Sdiden en 481-246.

2. *Étude pétrographique.* — C'est une roche mélanocrate à faciès lamprophyrique et à structure holocristalline montrant à l'œil nu une multitude de cristaux d'augite dont la longueur est de l'ordre de plusieurs millimètres, quelques gros cristaux pseudo-hexagonaux de « biotite » dont le diamètre peut atteindre 5,5 cm, quelques plages blanches de néphéline et parfois un peu d'olivine. Le fond microgrenu est peu important par rapport aux phénocristaux. La roche contient toujours de la calcite, de l'apatite, une multitude de petits grains de titanomagnétite et quelques grains beaucoup plus rares de pyrite ([3]). Augite : très abondante; deux tailles de cristaux : phénocristaux très nombreux, microlites; parfois légèrement verte, violette ou brun clair en L. N. et alors faiblement pléochroïque; souvent zonée. Biotite : c'est en fait souvent de l'hydrobiotite qui, chauffée, gonfle beaucoup et devient argentée. Les prismes pseudo-hexagonaux ont un diamètre variant de 1 mm à 5,5 cm; leur hauteur peut atteindre 0,5 cm. Très pléochroïque, elle est parfois bordée de chlorite et contient souvent de nombreux cristaux d'apatite. Néphéline : elle se présente sous forme de rares plages blanches de quelques millimètres de diamètre et de cristaux microscopiques. Le plus souvent sans forme définie elle montre cependant parfois des ébauches de cristaux hexagonaux; elle peut être fibreuse ou sphérolitique; certains cristaux sont très limpides, beaucoup d'autres sont altérés, le produit d'altération est souvent isotrope (analcime ?). Les grands cristaux sont parfois incrustés de calcite. Olivine : assez rarement visible à l'œil nu. On peut cependant en observer des cristaux de plusieurs millimètres. Elle est présente en très petite quantité dans presque toutes les lames minces; l'altération serpentineuse est très importante, parfois totale. Calcite : sa présence en quantité notable est constante. On l'observe dans les cristaux d'augite, dans les plages de néphéline et de serpentine. Apatite : fréquente dans les lamelles de « biotite », on peut aussi l'observer dans toute la roche. Titanomagnétite : les lames minces en sont littéralement saupoudrées.

L'aïounite du pont du Serrou est donc pétrographiquement très voisine des aïounites du Maroc oriental. Elle s'en distingue seulement par les caractères suivants : augite et « biotite » en plus gros cristaux, calcite plus abondante, pas d'amphibole dans les 15 lames minces étudiées.

Le type qui vient d'être décrit est le plus courant; mais, dans le secteur compris entre le signal dominant l'embranchement de la route d'El Kbab et le point où cette dernière coupe le dyke principal, affleure une aïounite plus claire, mésocrate et contenant quelques filonnets leucocrates de 1 à 10 cm d'épaisseur constitués d'une roche très voisine de la mestigmérite à grain fin. D'autres faciès de différenciation ont été observés en plusieurs

points. Ce sont des filonnets ou plus souvent des masses arrondies dont le diamètre peut atteindre 15 cm. Elles sont très variées, ce sont essentiellement des roches syénitiques et granitiques. Leur étude détaillée, ainsi que celle de la mestigmérite et de l'aïounite mésocrate seront faites ultérieurement.

3. *Analyse chimique.* — Un échantillon prélevé rive droite de l'oued Serrou a été analysé par A. Bertrand (Service géologique de Rabat) ([10]). A titre de comparaison, je donnerai l'analyse d'une aïounite de Taourirt, Maroc oriental (*in* Jérémine, 1948) ([3]) et d'une melteigite de Magnet Cove, Kansas (*in* Lacroix, 1922) ([11]).

	Khénifra.	Taourirt.	Magnet Cove.
SiO_2	35,70	38,82	35,46
Al_2O_3	12,08	11,51	12,39
Fe_2O_3	6,68	7,50	7,73
FeO	6,05	4,78	4,83
MnO	0,13	0,13	–
MgO	8,35	11,24	4,77
CaO	15,60	14,06	18,18
Na_2O	3,58	1,96	4,71
K_2O	1,50	1,43	1,17
TiO_2	3,50	3,62	5,52
P_2O_5	1,42	0,69	0,87
S	0,26	–	–
CO_2	3,08	0,73	0,72
H_2O^+	1,37	2,88	3,03
H_2O^-	0,80	0,66	0,70
	100,10	100,01	100,08

Paramètres : Kéhnifra : III (IV).7.2 (3).4; Taourirt : (III) IV.6.3'.'4; Magnet Cove : (III) (IV).7.2.4.

L'examen de ce tableau montre que la melteigite de Khénifra est très basique et qu'elle est plus proche de celle de Magnet Cove que de celle de Taourirt. Il s'agit donc d'une melteigite se rapprochant de la jacupirangite, comme celle de Magnet Cove. Cette dernière s'en distingue cependant pétrographiquement par sa richesse en grenat mélanite.

(*) Séance du 22 juillet 1963.
([1]) J. JUNG et R. BROUSSE, Masson, Paris, 1959, p. 62.
([2]) L. DUPARC, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1764.
([3]) E. JÉRÉMINE, *Notes Serv. géol. Maroc*, 1, 1948, p. 67-71.
([4]) J. MARÇAIS, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 914.
([5]) J. AGARD, *Notes Serv. géol. Maroc*, 3, 1950, p. 189-195.
([6]) J. AGARD, J. DESTOMBES et A. JEANNETTE, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 117, 1953, p. 278.
([7]) J. AGARD, *Congrès Géol. de Copenhague*, 1960, Part. XIII, p. 298.
([8]) H. TERMIER, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 24, 1939.
([9]) Ces deux minerais ont été déterminés par J. Agard.
([10]) MM. M. Diouri et G. Choubert ayant donné leur accord pour son exécution.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Rabat.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Les faunes mammalogiques du Pléistocène inférieur et moyen de Roumanie*. Note (*) de MM. **Pierre-Michel Samson** et **Costin Radulesco**, présentée par M. Camille Arambourg.

Les recherches que nous avons entreprises sur les associations de Mammifères fossiles trouvées dans les sédiments des bassins lacustres, largement répandus à l'extérieur et à l'intérieur des Carpates pendant la première moitié du Pléistocène, ainsi que la révision des faunes anciennement récoltées de ces mêmes dépôts, nous ont incités à reprendre la discussion de la limite plio-pléistocène et de la stratigraphie du Quaternaire inférieur et moyen de notre pays.

Dans l'ensemble, les sédiments qui nous intéressent, atteignant par ailleurs une puissance de plusieurs centaines de mètres, débutent par un faciès marécageux, suivi d'une phase lacustre au commencement, fluvio-lacustre ensuite.

Le tableau ci-joint schématise nos vues sur la chronologie de ces dépôts et la succession de leurs faunes mammalogiques.

1. Pléistocène inférieur (= Villafranchien). — *Villafranchien inférieur*. — La limite plio-pléistocène doit être située à la base des dépôts de Mălușteni ([1]), Berești ([2]), Baraolt-Căpeni (= Barót-Köpec) [([3]), ([4])], Iarăs et Araci (Fîntîna Fagului) où, à côté de *Zygolophodon borsoni* (Hays), *Anancus arvernensis* (Cr. et Job), *Tapirus* et d'un très rare *Hipparion* à doigts latéraux plus réduits, apparaissent pour la première fois un vrai *Equus*, un Boviné (= *Bison* ?) différant de *Leptobos* par sa taille plus grande et un Camélidé, puis *Parailurus anglicus* (B. Daw.), *Lynx issiodorensis* (Cr. et Job.), *Baranogale helbingi* Korm., *Enchydrictis ardea* (Brav.), *Castor plicidens* Maj., *Trogontherium minus* Newt., *Prospalax priscus* (Nhrg), *Alilepus*, Ochotonidés, *Dicerorhinus* cf. *megarhinus* (Christol) à cloison nasale partiellement ossifiée, *Macaca*, etc. L'association rappelle beaucoup le niveau de Perrier-Etouaires malgré les quelques espèces à caractère plus archaïque comme : *Canis donnezani* (Dep.), *Ursus ruscinensis* Dep., *Propotamochœrus provincialis* (Gerv.), un *Capreolus* conservant le pli *Palæomeryx, Parabos*. Dans ces circonstances nos gisements seraient peut-être un peu plus anciens que l'horizon de Perrier, mais sûrement plus récents que celui du Roussillon.

Villafranchien moyen. — L'association faunique caractérisée par la coexistence des derniers Mastodontes (*Z. borsoni, A. arvernensis*) avec *Archidiskodon meridionalis* (Nesti) est connue de Tulucești ([5]), Mateești et Berbești. A ces espèces s'ajoutent *Hippotigris stenonis* (Cocchi), *Dicerorhinus etruscus* (Falc.), *Paracamelus alutensis* (Stef.), etc. On doit mentionner que l'Éléphant de Tulucesti, par sa fréquence laminaire très basse, se rapproche d'*Elephas planifrons*. Ce niveau correspondrait à

CORRÉLATIONS STRATIGRAPHIQUES DU PLÉISTOCÈNE INFÉRIEUR ET MOYEN DE ROUMANIE

Chronologie		OLTENIE Vallée de l'Oltet — Localités	OLTENIE Vallée de l'Oltet — Dépôts	MOLDAVIE MÉRIDIONALE — Localités	MOLDAVIE MÉRIDIONALE — Dépôts	TRANSYLVANIE Bassin de Baraolt — Localités	TRANSYLVANIE Bassin de Baraolt — Dépôts	SUCCESSION DES FAUNES
PLÉISTOCÈNE MOYEN	M-R	Creusement des Vallées						
PLÉISTOCÈNE MOYEN	Mindel / Cromérien	Bugiulești (Dealul Viilor)	graviers et sables			Araci, Feldioara, Rotbav (Dealul Tiganilor); Rotbav (Silvestru)	sables et graviers; argiles sableuses	Parelephas trogontherii, Megaceros, A. latifrons, E. mosbachensis, H. sussenbornensis, Bison
PLÉISTOCÈNE INFÉRIEUR (= VILLAFRANCHIEN)	supérieur	Irimești (Fîntîna lui Mitilan, etc.); Bugiulești (Valea Grăunceanului La Pietriș, etc.)	sables et graviers; sables et argiles sableuses					Archidiskodon meridionalis, Dicerorhinus etruscus, Euctenoceros, L. gallicus, Hippotigris stenonis, Leptobos
PLÉISTOCÈNE INFÉRIEUR (= VILLAFRANCHIEN)	moyen	Mateești, Berbești	sables	Tulucești	sables			
PLÉISTOCÈNE INFÉRIEUR (= VILLAFRANCHIEN)	inférieur			Mălușteni, Berești	micro-conglomérats	Iarăș, Araci (Fîntîna Fagului), Baraolt-Căpeni	sables, lignithes	Z. borsoni, A. arvernensis, D. megarhinus, Equus sp., Bison sp., Camelidae, Paracamelus

celui de La Roche-Lambert et Chagny, étant, semble-t-il, un peu antérieur à celui classique de Saint-Vallier.

Villafranchien supérieur. — Les gisements les plus importants ont été découverts à Bugiulești et Irimești. Le seul Proboscidien est *A. meridionalis* associé à *Canis etruscus* Maj., *Nyctereutes megamastoides* (Pom.), *Crocuta perrieri* (Cr. et Job.), *Ursus etruscus* Cuv., *Castor plicidens* Maj., *Euctenoceros*, *Dama nestii* (Maj.), *Libralces gallicus* Azz., *Megalovis latifrons* Schaub, *Leptobos*, *Gazella*, *Pliotragus ardea* (Dep.), *Hippotigris stenonis* (Cocchi), *Dicerorhinus* cf. *etruscus* (Falc.), *Paradolichopithecus geticus* Necrasov, Samson et Radulesco, etc. Ce niveau, qui ressemble à celui de Senèze et de Val d'Arno superiore, a fourni des pièces lithiques s'inscrivant dans ce qu'on appelle la « pebble-culture ».

2. Pléistocène moyen. — Les faunes que nous connaissons de cette période se rapportent seulement au Cromérien et au Mindel.

La limite entre le Villafranchien et le Pléistocène moyen nous semble être représentée par la faune de Rotbav (Silvestru), où, à côté d'éléments villafranchiens (*A. meridionalis* encore primitif et *H. stenonis*), apparaissent des restes nombreux d'un Cervidé inédit, montrant certains caractères mégacéroïdes. A cette faune semble se rattacher aussi *Hippotigris süssenbornensis* (Wüst).

Les autres points fossilifères s'inscrivent dans le Cromérien et même dans le Mindel, mais une séparation nette entre les faunes de ces deux phases est pour le moment difficile. Ici se rangent les associations de Rotbav (Dealul Tiganilor), Feldioara et Araci, comprenant les espèces suivantes : *Parelephas trogontherii* (Wüst), *Dolichodoryceros* de taille géante, *Alces latifrons* (John.), *Cervus sp.* (groupe *Elaphus*), *Bison* cf. *schottensacki* Freud., *Equus mosbachensis* v. Reich. Les dépôts de Bugiulești, (Dealul Viilor), peut-être plus tardifs, ont livré : *Parelephas* cf. *trogontherii* (Wüst) *Bison* sp., *Soergelia eliasabethae* Schaub, *Hippotigris süssenbornensis* (Wüst), *Trogontherium cuvieri* Fisch.. Nous ne pouvons que souligner la ressemblance de ces faunes avec celles des stations classiques de Cromer Forest Bed, Süssenborn et Mosbach (faunes principales).

Fort probablement, avec le Mindel prend fin le comblement des bassins lacustres et commence le processus de creusement des vallées.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) I. Simionescu, *Acad. Rom., Publicațiile Fondului Adamachi*, 9, n° 49, 1930, p. 1-69.

(2) I. Simionescu, *Bull. Soc. Roum. Géol.*, 1, 1932, p. 215-228.

(3) Th. Kormos, *Mitt. a. d. Jb. d. k. ungar. Geol. Anst.*, 30, n° 2, 1935, p. 36.

(4) M. Mottl, *Mitt. a. d. Jb. d. k. ungar. Geol. Anst.*, 32, n° 3, 1939, p. 342.

(5) S. Athanasiu, *Anuarul Inst. Geol. Rom.*, 6, n° 2, 1915, p. 408-415.

(*Institutul de Speologie, Bucarest, Roumanie.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Analyse spectrale de phénomènes liés aux marées de la Terre.* Note (*) de MM. **Pierre-Antoine Blum, Roland Gaulon, Georges Jobert** et **Jean Jolivet**, transmise par M. Jean Coulomb.

Dans une Note précédente ([1]), deux d'entre nous ont présenté les premiers résultats d'analyse spectrale d'enregistrements fournis par des pendules horizontaux et par un gravimètre enregistreur. Pour comparer les résultats expérimentaux à des valeurs théoriques, il est nécessaire de tenir compte non seulement de l'heure centrale de l'analyse, mais aussi de la durée de l'enregistrement. A cette fin, un programme a été assemblé sur ordinateur I. B. M. 704 pour obtenir l'équivalent d'une analyse spectrale portant sur les valeurs horaires des marées théoriques de la pesanteur.

On utilise la distribution des raies spectrales fournie par la théorie ([2]) et l'on opère la convolution de cette distribution par la « fonction d'appareil » correspondant à la longueur de la série expérimentale. On obtient de la sorte l'équivalent d'une transformation de Fourier en sinus et d'une en cosinus, d'où l'on déduit l'amplitude et la phase résultante pour chaque raie observée (qui groupe en fait un certain nombre de raies très voisines et non séparables). La comparaison est alors possible avec les données expérimentales correspondantes. La méthode est parallèle à celle employée par R. Lecolazet ([3]) pour son analyse par filtrage.

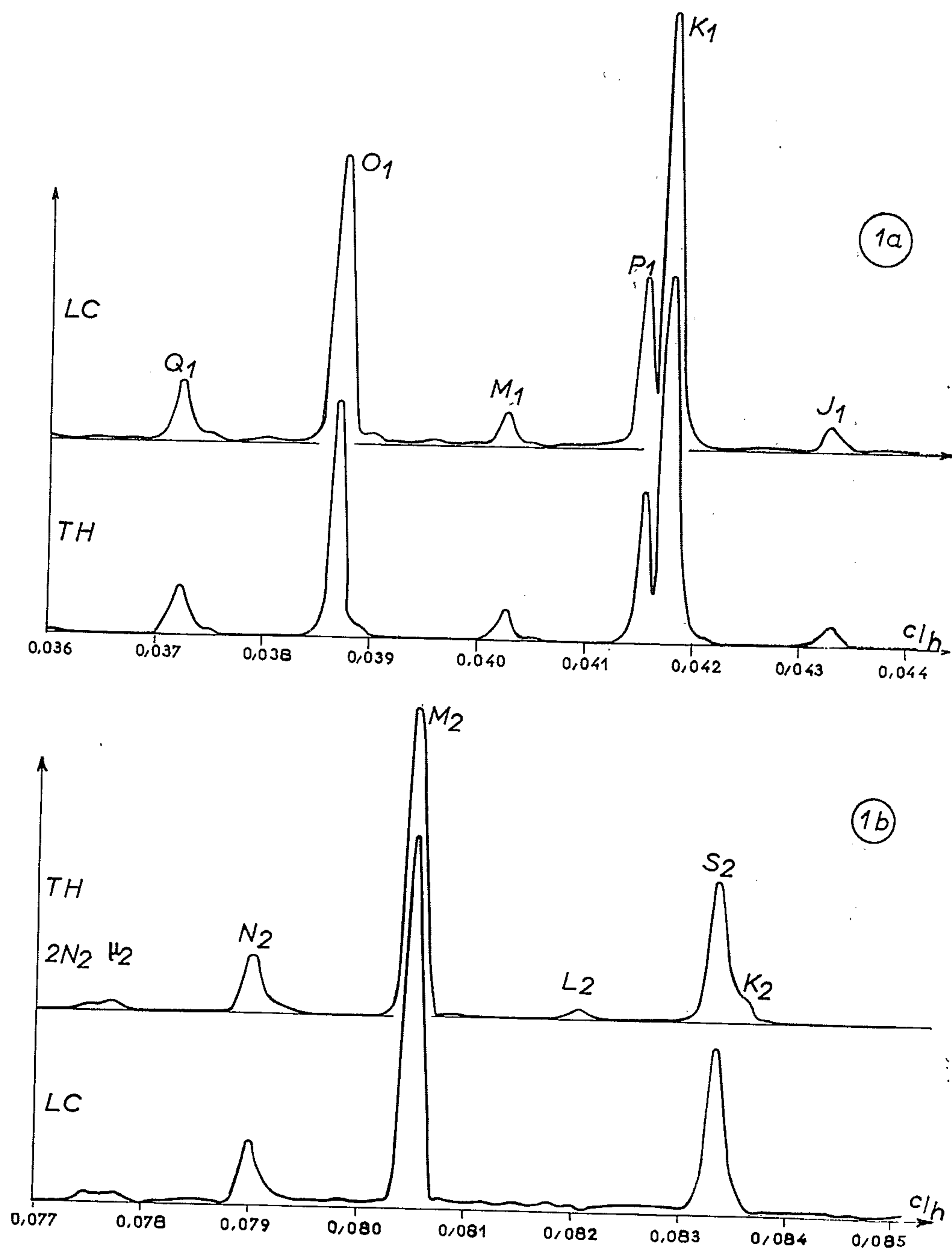
Ce procédé a été appliqué aux résultats présentés dans ([1]) et à une nouvelle série de valeurs fournies par le gravimètre La Coste-Romberg n° 5. Celle-ci comprend 9 753 valeurs horaires (soit un peu plus de 13 mois), centrées sur le 14 avril 1962 à 17 h (*fig.* 1).

Le tableau présente les résultats obtenus pour les rapports d'amplitude et les déphasages.

	1.		2.		3.		4.	
	$\frac{\gamma}{\gamma}(M_2)$.	$\delta\varphi$(°).	$\frac{\gamma}{\gamma}(M_2)$.	$\delta\varphi$(°).	δ.	$\delta\varphi$.	δ.	$\delta\varphi$.
Q_1	0,95	+11,8	0,89	+24,7	1,183	− 4,6	1,106	−0,6
O_1	1,02	+16,7	0,78	+20,5	1,153	− 1,6	1,197	−0,8
K_1	1,20	−16,1	0,96	+ 0,8	1,124	− 0,5	1,185	−1,3
N_2	1,12	−10,3	1,19	− 1,4	1,151	− 0,1	1,137	+4,5
M_2	1	−11,9	1	− 8,0	1,194	− 1,0	1,206	−0,3
L_2	0,99	− 3,1	0,96	−14,2	1,172	−12,2	Inobservé	
S_2	1,10	− 7,9	0,73	−13,5	1,198	− 2,5	1,249	−2,8

1, Pendule E, composante EW, 9 263 valeurs; heure centrale : 0 h le 10 février 1961.
2, Pendule A, composante EW, 4 859 valeurs; heure centrale : 18 h le 19 janvier 1959.
3, Gravimètre La Coste-Romberg, n° 5, 5 389 valeurs; heure centrale : 19 h le 12 avril 1961.
4, Gravimètre La Coste-Romberg, n° 5, 9 753 valeurs; heure centrale : 17 h le 14 avril 1962.

L'analyse spectrale de deux séries de valeurs fournies par un extensomètre en silice fondue de 1 m de longueur, installé à l'Institut d'Astro-



Analyse spectrale pour le gravimètre La Coste-Romberg (L. C.) et pour les marées théoriques; 1 *a*, domaine des ondes diurnes; 1 *b*, domaine des ondes semi-diurnes.

physique de Paris et orienté Nord-Sud, a été également effectuée (*fig.* 2). La première série de 1104 valeurs (46 jours) débute le 23 février 1963; la seconde, de 1772 valeurs (74 jours), débute le 13 avril 1963. L'importance

relative des ondes semi-diurnes par rapport aux ondes diurnes correspond à une forte valeur du rapport, l/h, du nombre de Shida au premier nombre de Love. Pour vérifier ce point, une station comportant trois extensomètres analogues suivant les arêtes d'un trièdre orthogonal a été installée à Villiers-Adam (Oise).

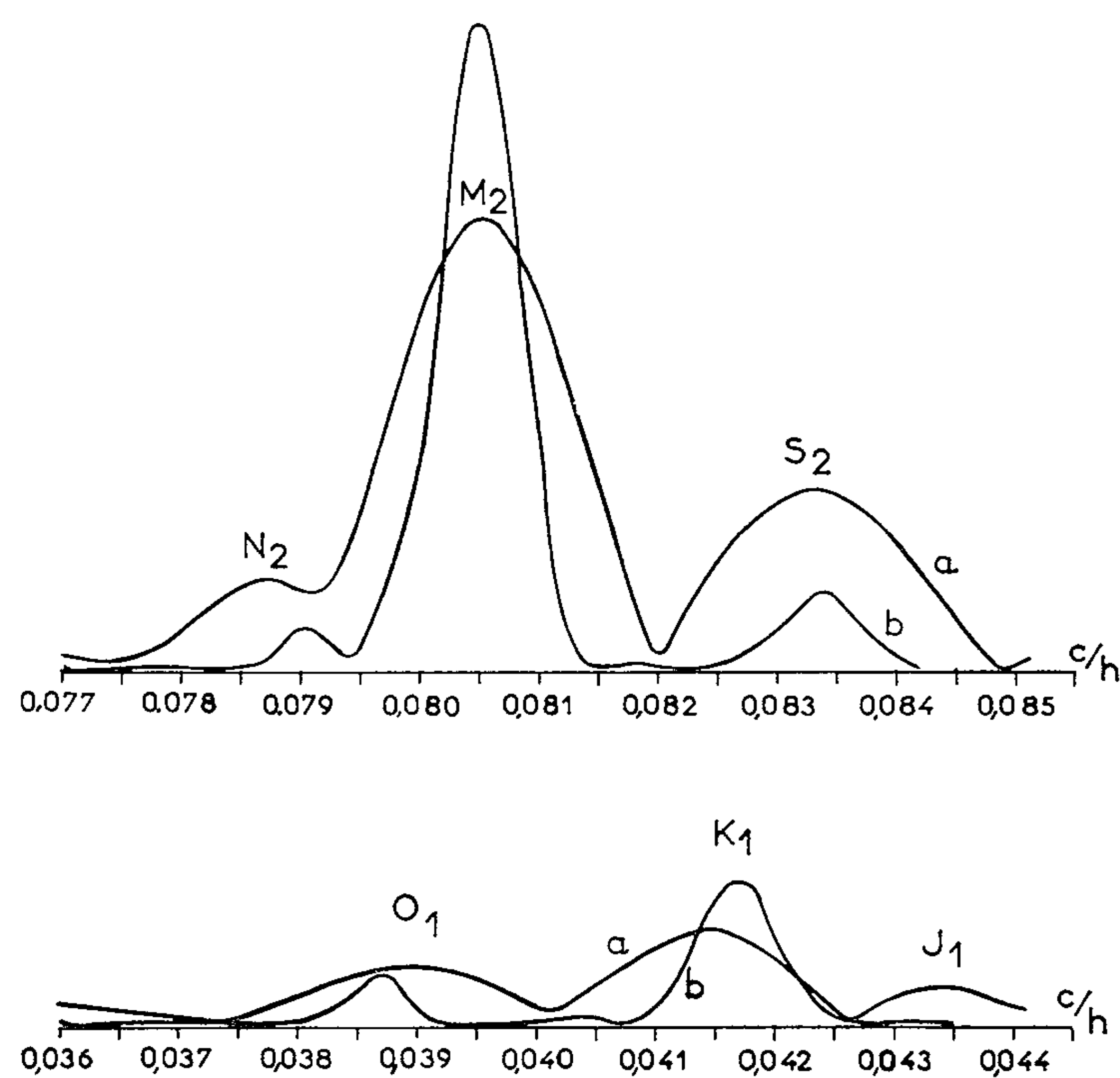


Fig. 2.
Analyse spectrale pour l'extensomètre XP_1;
a, série du 23 février 1963;
b, série du 13 avril 1963.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) P.-A. BLUM et G. JOBERT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 341.

(2) R. LECOLAZET, *Bull. Inf. Marées terrestres*, 10. 1958, p. 153.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur les micropulsations de périodes comprises entre* 1,5 *et* 6 s *observées dans les régions de très hautes latitudes (Terre Adélie)*. Note de M. **Roland Schlich**, présentée par M. Jean Coulomb.

A l'occasion de l'Année Géophysique Internationale, nous avons installé en Terre Adélie deux dispositifs à induction pour l'enregistrement des variations rapides du champ magnétique terrestre, l'un à la station Charcot (coordonnées géographiques : 69° 22′ S et 139° 1′ E; coordonnées géomagnétiques : 78° 16′ S et 234° 28′ E), l'autre à la station Dumont d'Urville (coordonnées géographiques : 66° 40′ S et 140° 1′ E; coordonnées géomagnétiques : 75,6 °S et 230,9° É) [(1), (2)]. En 1958 un dispositif tellurique doublant l'enregistrement magnétique de Dumont d'Urville était mis en place. Les vitesses d'enregistrement étaient pour la station Charcot de 25 mm/mn, pour la station Dumont d'Urville de 10 mm/mn pour les enregistrements magnétiques et 15 mm/mn pour les enregistrements telluriques; les sensibilités aux fréquences qui nous intéressent étaient de l'ordre de 0,2 γ/mm pour les dispositifs magnétiques, l'installation tellurique était par comparaison environ deux à trois fois plus sensible.

Bien que ces enregistrements aient été destinés à l'étude des pulsations de période supérieure à 5 s, il nous a été possible dès 1957 de mettre en évidence, sur ceux réalisés à la station Charcot, l'existence de pulsations de courte période et de faible amplitude; nous les avions désignées sous le nom de micropulsations (1). L'analyse détaillée des documents magnétiques et telluriques, réalisés pendant les années 1957-1958-1959 en Terre Adélie, nous a conduit à un certain nombre de conclusions.

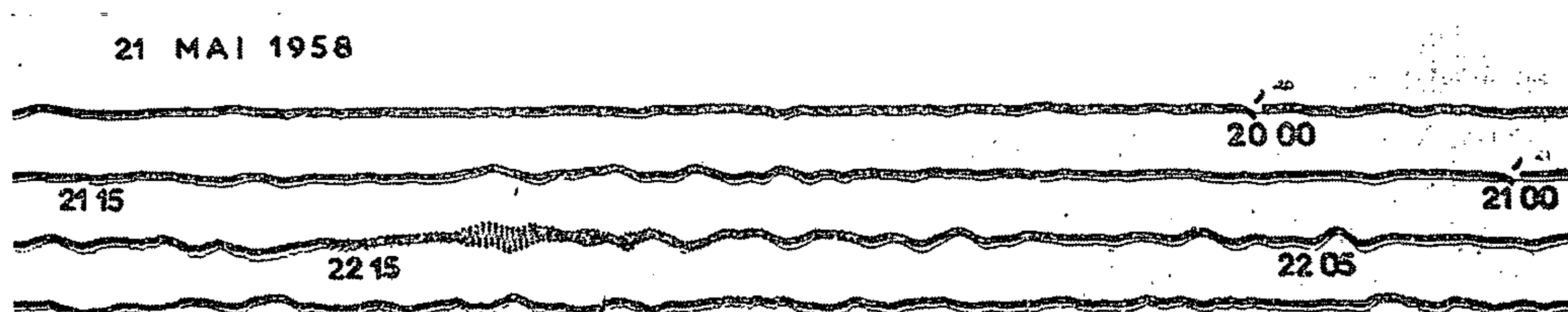
1. *Classification.* — Nous mettons en évidence deux types de micropulsations. Les premières dites régulières s'apparentent aux « PP » de Troitskaya (3) ou au type A de Benioff (4) ou encore à ce que Wentworth et Tepley ont appelé « hydromagetic emissions » (5). Les secondes à caractère irrégulier s'apparentent aux « IPDP » de Troitskaya (6) ou au type B de Benioff (4) ou encore au « noise burst » de Wentworth et Tepley (5).

2. *Amplitude des micropulsations.* — L'amplitude des deux types de micropulsations à la latitude de Dumont d'Urville est de l'ordre de 0,1 γ, elle peut atteindre exceptionnellement 1 γ. Elle est donc beaucoup plus forte que dans les stations de latitude moins élevée.

3. *Fréquence des micropulsations.* — La fréquence maximale des micropulsations observées à 78°S de latitude géomagnétique est de 0,65 c/s. Ce résultat est conforme aux prévisions théoriques de Wentworth et Tepley (7). Le modèle proposé par ces auteurs interprète donc correctement ces observations.

4. *Morphologie des micropulsations régulières.* — Les micropulsations régulières apparaissent le plus souvent sous forme de trains continus,

rarement modulées, pouvant persister pendant plusieurs heures. Les périodes observées ne présentent généralement pas de variations systématiques. Cependant il a été possible d'observer à plusieurs reprises des trains uniques d'oscillations fortement modulées à période progressivement croissante; dans un intervalle de temps de 3 mn, la période passe de 2 à 4 s d'une façon extrêmement régulière. Exceptionnellement, on a enregistré plusieurs trains consécutifs. Pour ces exemples, la corrélation entre la période moyenne des oscillations et la période de répétition signalées par certains auteurs [(8), (9), (10)] reste vérifiée. Le mécanisme suggéré par Heacock (8), mécanisme qui consiste à expliquer ces trains d'oscillations successifs par le passage au-dessus de la station d'un paquet de particules dérivant autour de la Terre semble encore valable à ces latitudes mais il faut admettre que le processus n'est pas suffisamment stable pour pouvoir donner lieu



Micropulsations telluriques régulières
enregistrées à la station Dumont d'Urville (Terre Adélie).
Train d'oscillations unique à période progressivement croissante.

à un grand nombre de rotations autour du Globe. La diminution systématique de la fréquence à l'intérieur d'un même train s'expliquerait par une perte d'énergie associée au rayonnement des signaux observés (11).

5. *Morphologie des micropulsations irrégulières.* — Les micropulsations irrégulières sont généralement associées à des perturbations magnétiques telles que baies pulsées, pulsations du type p. t. On observe fréquemment des manifestations aurorales simultanées. En particulier les micropulsations très intenses (supérieures à 1 γ) du 13 septembre 1957 accompagnent une manifestation lumineuse associée aux P. C. A. et désignée par Weill sous le nom de P. C. G. (Polar Cap Glow) (12).

6. *Variation diurne et variation saisonnière de la fréquence d'occurrence des micropulsations.* — La fréquence d'occurrence des micropulsations enregistrées en Terre Adélie présente une variation diurne nette; on met en évidence deux maximums, l'un entre 0 et 1 h T. U. correspondant aux micropulsations dites régulières, l'autre moins accusé entre 12 et 15 h T. U. lié aux micropulsations irrégulières.

Si l'on admet la théorie de Wentworth et Tepley, on est conduit à penser que compte tenu de la latitude extrêmement élevée de la station, les signaux observés sont produits généralement par des paquets de particules oscillant

sur des coquilles magnétiques définies par un paramètre de Mac Ilwain inférieur à celui de la station, c'est-à-dire situées au Nord. Dans les régions de très hautes latitudes, les courbes d'égal invariant longitudinal sont déformées par le vent solaire; elles se déplacent vers les latitudes élevées sur la face du Globe tournée vers le vent solaire [(13), (14)]. Cette déformation a donc pour effet de rapprocher de la station les coquilles magnétiques situées au Nord et cet effet est maximal au moment où la direction du vent solaire est comprise dans le plan de la ligne de force qui passe par la station. Si l'on admet que le vent solaire est radial, cet effet devrait conduire à un maximum d'occurrence au voisinage de 1 h T. U. d'après les calculs de Lebeau et Bitoun (15). Cette heure coïncide correctement avec le maximum de la courbe expérimentale qui correspond aux micropulsations régulières. Nous pensons donc que le maximum diurne s'explique par le fait que la distance de la station aux coquilles magnétiques, sur lesquelles les particules responsables des signaux observés oscillent, passe par un minimum. Cet effet l'emporterait sur l'effet d'atténuation ionosphérique qui de toutes façons ne peut expliquer un maximum au voisnage du midi local. En revanche, l'atténuation ionosphérique serait responsable de la variation saisonnière qui se traduit pas un très fort maximum d'occurrence pendant l'hiver austral.

(1) R. SCHLICH, *Publ. franç. de l'A. G. I.*, C. N. R. S., 1960, série III, fasc. 1.
(2) A. LEBEAU et R. SCHLICH, *Publ. franç. de l'A. G. I.*, C. N. R. S., 1962, série III, fasc. 3.
(3) V. TROITSKAYA, *Symposium d'Utrecht*, Septembre, 1959.
(4) H. BENIOFF, *J. Geophys. Res.*, 65, 1960, p. 1413.
(5) R. C. WENTWORTH et L. R. TEPLEY, *J. Geophys. Res.*, 67, 1962, p. 3317.
(6) V. TROITSKAYA et M. MELNIKOVA, *Symposium d'Utrecht*, septembre, 1959.
(7) R. C. WENTWORTH et L. R. TERLEY, *J. Geophys. Res.*, 67, 1962, p. 3335.
(8) R. HEACOCK et V. HESSLER, *J. Geophys. Res.*, 67, 1962, p. 3985.
(9) R. GENDRIN et R. STEFANT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 752.
(10) J. LOKKEN, J. SHAND et C. WRIGHT, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 789.
(11) R. SCHLICH, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 952.
(12) G. WEILL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3402.
(13) B. J. O'BRIEN, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 989.
(14) E. HONES, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 1209.
(15) A. LEBEAU et J. BITOUN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3205.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

AÉRONOMIE. — *La polarisation des sifflements radioélectriques en relation avec leur direction d'arrivée.* Note (*) de MM. **Jean Delloue**, **Michel Garnier**, **François Glangeaud** et **Paul Bildstein**, transmise par M. Jean Coulomb.

Résultats relatifs à des sifflements radioélectriques dont le front d'onde est plan. Les directions d'arrivée sont le plus souvent voisines de la verticale et du champ magnétique. La polarisation, circulaire près de la verticale, devient elliptique dès que la direction d'arrivée s'en écarte de plus de 15°. Il est peu fréquent d'observer des directions d'arrivée voisines de l'horizontale : la polarisation est alors rectiligne.

Les composantes d'un sifflement complexe proviennent en général de directions différentes et ont des polarisations distinctes. Ce résultat indique que ces composantes ont suivi des chemins distincts.

La méthode la plus directe pour déterminer la direction d'arrivée d'un sifflement radioélectrique consiste à mesurer les intervalles de temps qui séparent les signaux induits par le phénomène dans trois aériens identiques situés sur le sol.

J. Delloue [(1), (2)] a appliqué cette méthode en 1957 en plaçant trois cadres aux sommets d'un triangle rectangle dont les côtés mesuraient une vingtaine de kilomètres, et en utilisant des relais hertziens pour retransmettre les signaux captés en un même point où s'effectuait la mesure des intervalles de temps. L'appareillage, sélectif, opérait à la fréquence de 5 500 c/s avec une bande passante de 500 c/s. Les directions d'arrivée observées ne s'écartaient pas de plus de 25° de la direction du champ terrestre.

M. Garnier a confirmé ces résultats en 1959 (3) en utilisant un équipement amélioré en particulier du point de vue de la résolution (bande passante : 100 c/s).

Le Laboratoire de Physique de l'Exosphère de la Faculté des Sciences de Paris a repris récemment ces mesures afin d'augmenter la quantité des données expérimentales et de préciser certains aspects des phénomènes observés.

La méthode utilisée suppose en général que l'onde électromagnétique est plane. En 1957 et 1959, des résultats incompatibles avec cette hypothèse avaient été observés, dont certains pouvaient s'interpréter en admettant un front d'onde convexe. On a donc adopté un réseau d'aériens au sol comportant quatre cadres placés aux sommets d'un carré et un cinquième cadre au centre. Les distances entre les sommets et le centre sont de 15 km et des relais hertziens retransmettent au centre les signaux captés aux sommets. Cet arrangement permet de vérifier si l'onde électromagnétique étudiée est plane : dans ce cas, le temps de transit est le même en valeur absolue entre le centre et l'un ou l'autre de deux sommets du carré diagonalement opposés. Dans le cas contraire, on peut se faire une idée de la courbure du front d'onde.

Les résultats présentés sont relatifs à des ondes planes; le cas des fronts d'onde convexes sera étudié ultérieurement.

Une représentation commode des directions d'arrivée consiste à associer à chacune d'elles la projection sur le plan horizontal de l'extrémité du vecteur unité porté par cette direction et ayant pour origine le point d'observation. Dès lors, tous les points représentatifs sont contenus à l'intérieur d'un cercle de rayon unité qui correspond aux directions d'arrivée horizontales et dont le centre représente la verticale du point d'observation. L'azimuth d'une direction d'arrivée se lit directement et un réseau de cercles matérialise les élévations de 10 en 10° (*fig.* 1). La direction du champ magnétique dipolaire est représentée par H_d, celle du champ magnétique local par H_m.

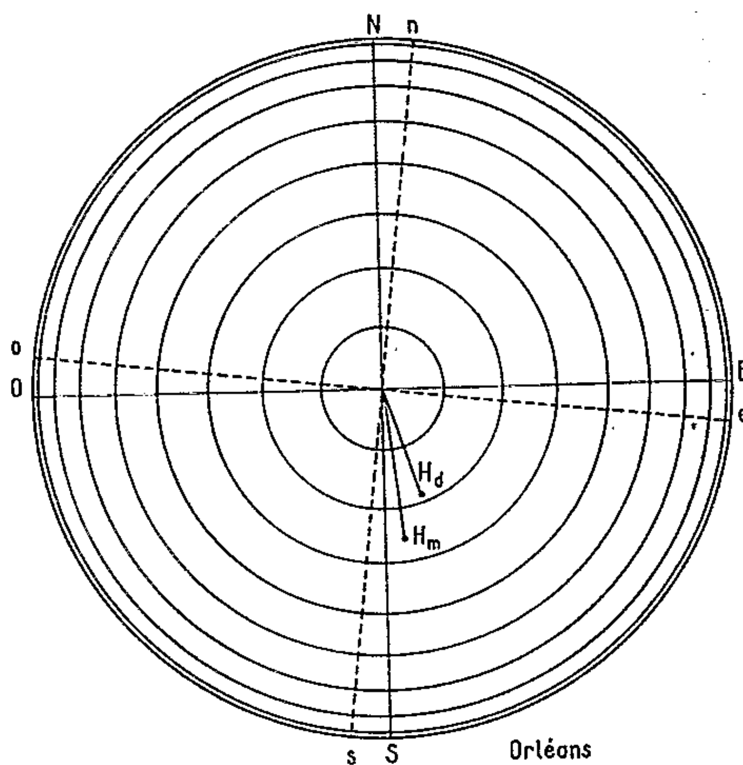


Fig. 1.

Sur le même diagramme il est commode de reporter l'ellipse de polarisation apparente observée en lui donnant comme centre le point représentatif de la direction d'arrivée. Cette polarisation est enregistrée grâce aux signaux fournis par deux cadres verticaux perpendiculaires. Le sol pouvant en général être considéré comme parfaitement conducteur aux fréquences très basses envisagées, on observe de la sorte la projection sur le plan horizontal de l'ellipse de polarisation du plan d'onde. La connaissance de la direction d'arrivée permet alors de remonter à cette dernière.

Le diagramme de la figure 2, sur lequel seule la zone utile de la représentation projective des directions d'arrivée a été conservée, est typique des observations courantes. Il est relatif à une période d'activité d'une nuit (4 au 5 décembre 1962).

La majorité des directions d'arrivée est groupée autour de la direction du champ magnétique et de la verticale (l'angle entre ces deux directions est d'ailleurs petit à la latitude du point d'observation). Elles ne s'écartent pas de plus de 30° du champ magnétique et de 40° de la verticale. La pola-

risation correspondant aux directions les plus voisines de la verticale est circulaire. Dès que la direction d'arrivée s'écarte de plus de 15° de la verticale, la polarisation devient elliptique et les azimuths sont à dominance Sud. On observe très peu d'exceptions à ce comportement.

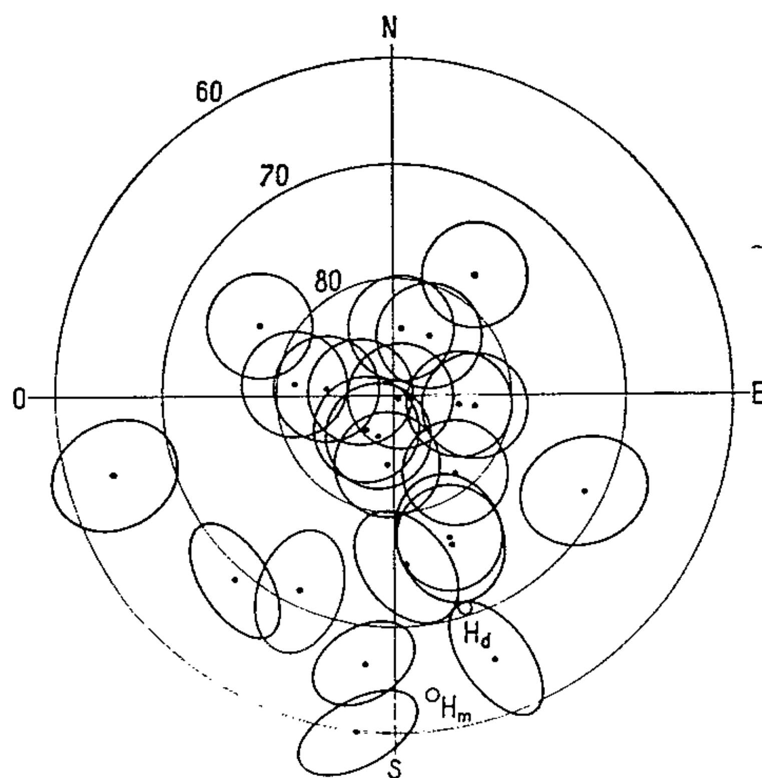


Fig. 2.

Des directions d'arrivée horizontales ou très basses sur l'horizon ont été parfois observées, en général pour des individus isolés, sauf une nuit pour tous les sifflements enregistrés pendant une période d'activité de 1 h. Dans ce dernier cas, les azimuths étaient à dominance Sud, mais

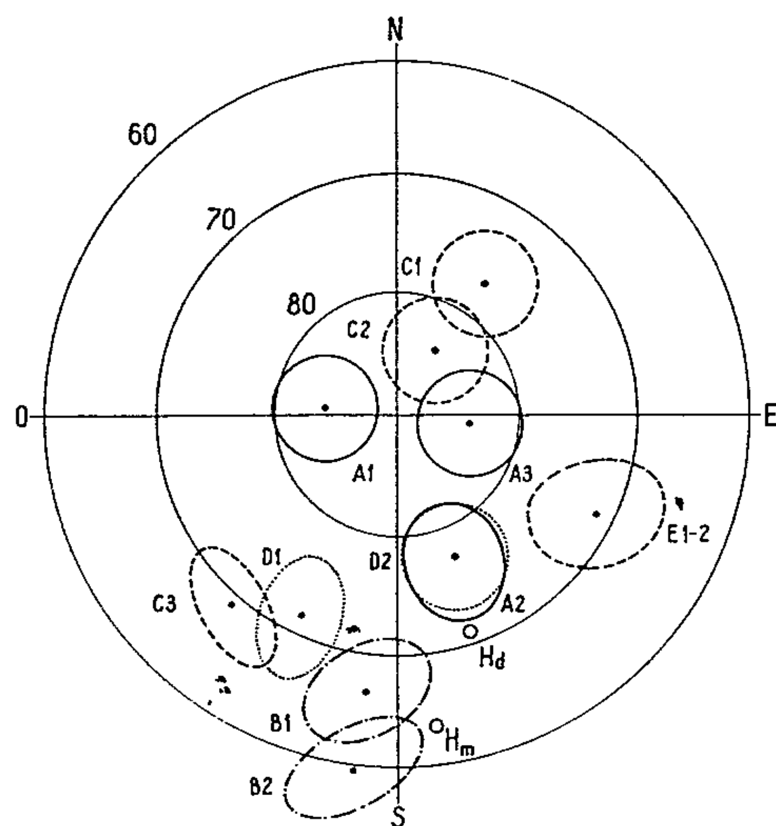


Fig. 3.

des sifflements isolés ont été observés venant de l'Est et de l'Ouest. La polarisation était toujours rectiligne. Jusqu'à présent, les dispersions des sifflements arrivant au voisinage de l'horizontale ont été voisines de celles habituellement observées. Il ne semble donc pas qu'on doive conclure pour ces sifflements à des points d'émergence de l'énergie situés

au-dessous de l'horizon et à une propagation du type guide d'onde entre la Terre et la basse ionosphère.

Lorsqu'un sifflement a présenté plusieurs composantes d'intensités suffisantes et dont la séparation dans le temps était assez grande pour qu'elles puissent être considérées comme résolues par l'appareillage sélectif (au moins 20 ms), on a observé des directions d'arrivée différentes pour ces composantes, en général assez peu écartées les unes des autres, et des polarisations différentes. Le diagramme de la figure 3, extrait de la figure 2, rassemble les sifflements à plusieurs composantes A (1, 1, 3), B (1, 2), C (1, 2, 3), D (1, 2). Un seul individu a présenté deux composantes résolubles ayant exactement la même direction d'arrivée et la même polarisation : E (1, 2).

Il semble donc hors de doute que la multiplicité des composantes est due dans la majorité des cas à l'existence de plusieurs chemins distincts empruntés par l'énergie et non aux décharges successives d'un éclair multiple.

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) J. DELLOUE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 797.

(2) J. DELLOUE, *Contribution à l'étude de la propagation des atmosphériques siffleurs. Application à la connaissance de la très haute atmosphère* (*Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 18 juin 1957).

(3) M. GARNIER, *Étude des directions d'arrivée des atmosphériques siffleurs* (*Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1959).

(*Laboratoire de Physique de l'Exosphère, Paris.*)

AÉRONOMIE. — *Mesure de la température de l'atmosphère de 100 à 200 km au moyen de nuages de potassium créés par fusées.* Note (*) de M. **Jacques-Émile Blamont** et Mlle **Marie-Lise Lory**, présentée par M. Jean Coulomb.

1. *Principe de la méthode.* — Nous avons montré qu'il est possible de mesurer la température de l'atmosphère en déterminant la largeur de la raie de résonance de la lumière du sodium émise au crépuscule par un nuage artificiel au-dessus de 100 km (1). Un tel nuage se met en équilibre avec l'atmosphère environnante en quelques secondes et la forme de la raie de résonance est alors en principe une forme Döppler avec une largeur de raie ne dépendant que de la température cinétique de l'atmosphère. En fait, nous avons montré que deux effets distincts augmentent cette largeur :

a. Tant que l'épaisseur optique du nuage dans la direction d'excitation et la direction d'observation est supérieure à 0,3, la diffusion multiple de la lumière dans le nuage tend à élargir la raie, de sorte que sa forme ne correspond plus à une largeur Döppler, mais à une fonction compliquée qui semble indiquer une température plus élevée. Il est donc nécessaire de mesurer, en même temps que la largeur, l'épaisseur optique, en déterminant le rapport d'intensité des deux composantes du doublet D (1).

b. L'absorption de la lumière excitatrice par la couche naturelle de sodium située à l'altitude de 87 km, c'est-à-dire à une température d'environ 200°K, lorsque le faisceau excitateur, au crépuscule, est tangent à la terre, tend à retirer de l'énergie du centre de la raie. Cet effet, qui revient à augmenter l'épaisseur optique du système de sodium observé, augmente, comme le premier effet, la température apparente du nuage.

Après avoir observé cet effet d'ombre (2), d'autant plus gênant qu'il se manifeste généralement au moment où l'épaisseur optique du nuage permet la mesure de température, nous avons décidé d'utiliser, au lieu du sodium, du potassium, dont l'abondance dans la mésopause est inférieure à celle du sodium par un facteur 50 (3). Cependant, au-dessus de 200 km, l'effet d'ombre se produit assez tard pour que la méthode du sodium reste correcte. Nous utiliserons donc du sodium au-dessus de 200 km, et du potassium de 100 à 200 km.

Cette Note présente les premiers résultats obtenus avec du potassium qui ont permis d'établir un modèle de la variation de la température avec l'altitude au crépuscule.

Le potassium a été choisi parce qu'il est bon marché, que son doublet de résonance est dans le domaine visible et qu'il se prête à la fabrication de cuves d'absorption. Il présente cependant l'inconvénient que la raie D_2 du doublet de résonance coïncidant avec une forte bande d'absorption de l'oxygène moléculaire, n'apparaît pas dans la lumière du nuage. Il est

donc impossible de déterminer l'épaisseur optique, et d'autre part, la lumière émise est trois fois plus faible que la lumière émise par un nuage de sodium de même densité. Nous avons donc décidé d'utiliser des quantités modestes de potassium de sorte que l'épaisseur optique soit faible, et de rendre le nuage visible en projetant en même temps une assez forte quantité de sodium qui permet les mesures d'altitude, de vents et de turbulence. Par exemple, les mélanges utilisés en juin 1962 contenaient 1 kg de potassium et 2,5 kg de sodium. A l'heure actuelle, nous utilisons 600 g de potassium.

2. *Instruments.* — Nous comparons deux intensités lumineuses émises par un même point du nuage, l'intensité directe I_0, et l'intensité I_1, transmise après absorption dans une cuve contenant de la vapeur de potassium maintenue à une température constante. Nous définissons le facteur de réduction R comme $R = I_1/I_0$. Ce facteur ne dépend que du rapport de la température des deux vapeurs, celle du nuage et celle de la cuve ([4]). L'appareil comporte donc deux voies qui ne diffèrent que par la présence d'une cuve sur l'un des trajets optiques. La première voie comprend un objectif d'entrée ouvert à $f/3$ ($f = 27$ cm) qui forme l'image du nuage avec un champ de 8°, dans un plan focal où elle est analysée en 30 s par un disque tournant percé de 11 trous répartis sur une spirale. L'image de l'objectif est formée par un condenseur ouvert à $f/1$ sur la cathode d'un photomultiplicateur E. M. I. 9588 A refroidi. Un filtre Wratten 88 A suivi d'un filtre à 26 % de néodyme d'épaisseur 1,5 mm permet d'obtenir une bande passante de 200 Å centrée sur la raie D_1 du potassium 7 699 Å. La deuxième voie est identique à la première mais comprend entre l'objectif et le disque une cuve de « pyrex » d'épaisseur intérieure 15 mm et de diamètre 70 mm. Cette cuve contenant de la vapeur de potassium est portée à des températures choisies entre 65 et 95°C correspondant à des épaisseurs optiques variant de 0,5 à 1,5.

Les signaux sont amplifiés et enregistrés avec un système linéaire jusqu'à 70 c/s.

Nous déterminons l'épaisseur optique de la cuve en mesurant le facteur de réduction de la lumière émise par une source de référence qui doit être une source de lumière de résonance du potassium, de profil Döppler et de température connue. Nous utilisons la lumière émise par une cuve dont la résonance est excitée par une lampe en verre Mo, contenant du potassium et de l'argon sous une pression de 4 mm, soumise à une décharge haute fréquence (100 Mc/s).

L'étude interférométrique de la lampe haute fréquence a montré que son profil n'est pas renversé. La température de la cuve à résonance (40°C) correspond à une épaisseur optique de 0,1, ce qui exclut la présence de diffusion multiple dans la cuve. Nous nous assurons par ailleurs que l'épaisseur optique est assez faible en déterminant au cours de chaque étalonnage

le rapport du doublet D_2/D_1 dans la lampe excitatrice et dans la cuve de résonance. L'épaisseur optique est mesurée sur le terrain immédiatement avant et après chaque tir. Ainsi notre méthode consiste-t-elle à comparer l'absorption produite par une même cuve sur deux sources de largeur Döppler dont l'une est à une température connue (four de référence) et l'autre à la température inconnue de l'atmosphère à mesurer.

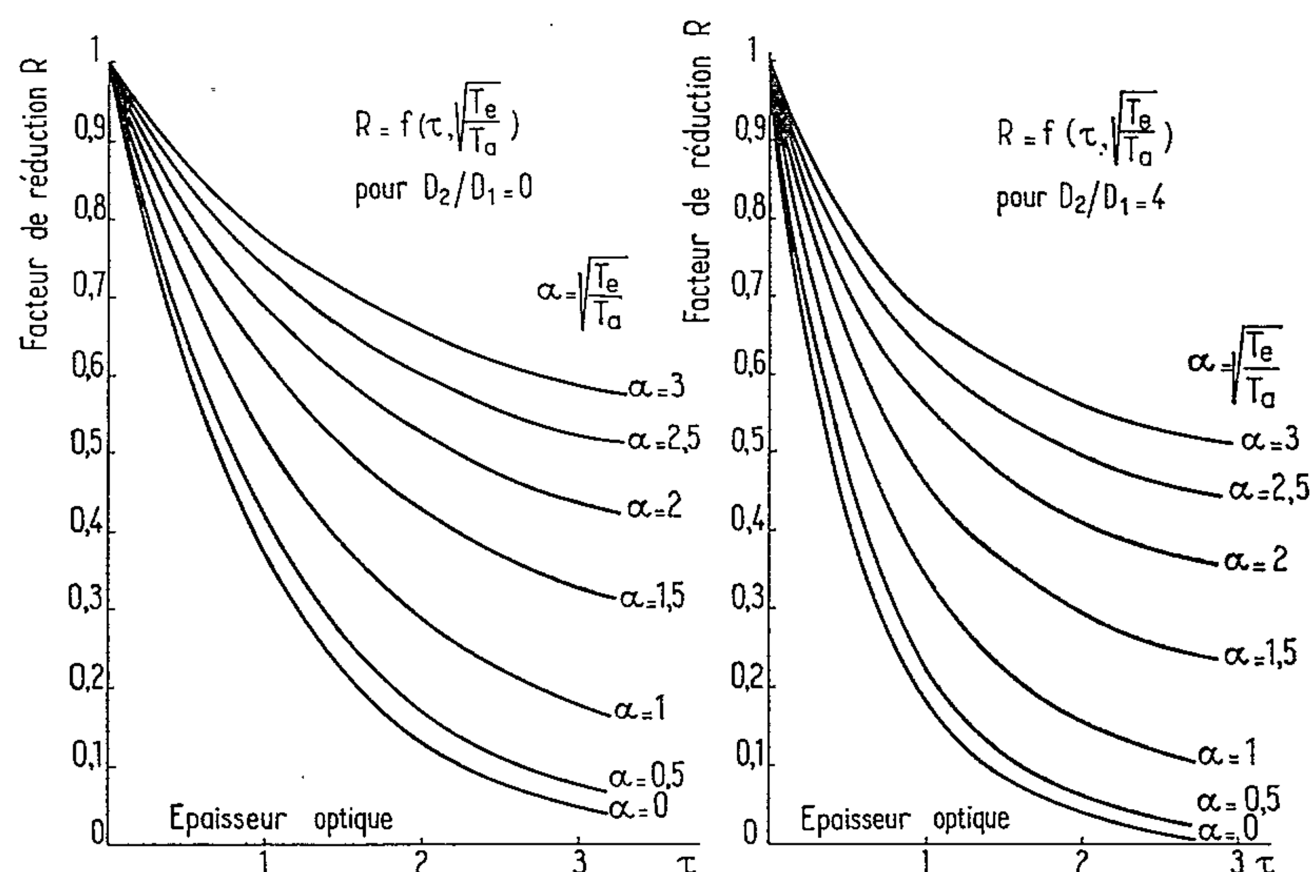


Fig. 1.

Dans le cas général, le facteur de réduction est donné par l'équation

$$R = \frac{1}{n+1}[1 - A(\tau)] + \frac{n}{n+1}[1 - A(2\tau)], \tag{1}$$

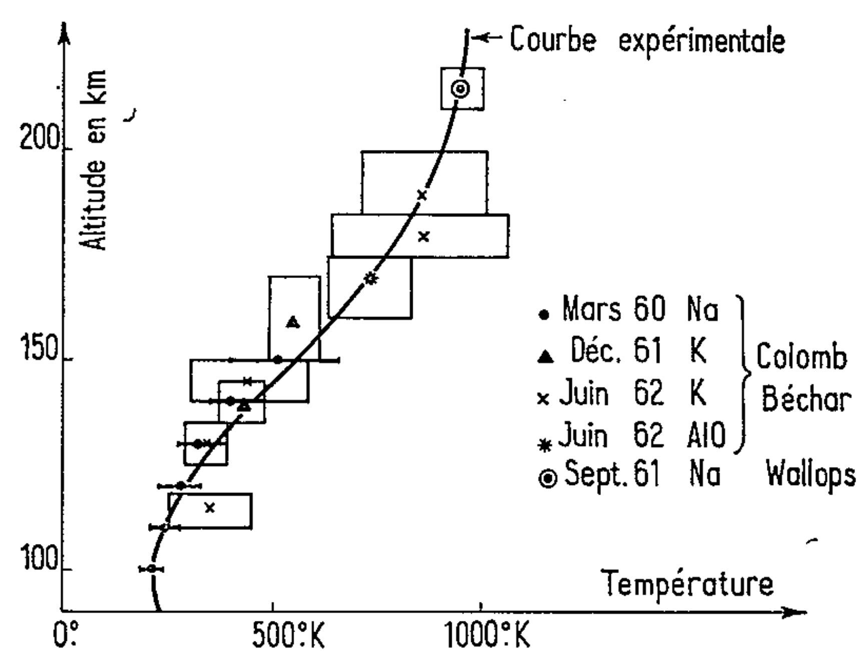


Fig. 2.

avec τ, épaisseur optique de la cuve absorbante;

$$A = \frac{\int_0^\infty K_\nu \left[1 - \exp - \left(\tau \exp - \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_A}\right)^2\right)\right] d\nu}{\int_0^\infty K_\nu \, d\nu},$$

$\Delta\nu_A$, largeur Döppler de la raie dans la cuve absorbante;
ν_0, fréquence au centre de la raie;
K_ν, coefficient d'absorption de la raie d'émission à étudier.
$n = I(D_2)/I(D_1)$, rapport des intensités des raies D_2 et D_1.

Il faut remarquer que la structure de la lumière des deux sources étudiées (nuage et four de référence) n'est pas la même, l'une ne contenant que D_1 ($n = 0$) et l'autre contenant D_1 et D_2 dans des proportions dépendant des conditions de décharge (n compris entre 3 et 4) (*fig.* 1).

3. *Expériences.* — Les premiers nuages de potassium ont été émis en mai et juin 1960 à Hammaguir (Algérie) au moyen de fusées *Véronique*. Mais les premières mesures de température ont été obtenues lors d'un tir de *Centaure* en décembre 1961. Les mesures présentées ici proviennent surtout de deux tirs de *Centaure* effectués le 5 juin 1962 à Hammaguir, le matin et le soir.

Les mesures ont été portées sur la figure 2 en fonction de l'altitude en même temps que la mesure de température obtenue à partir de la fluorescence de AlO [5] obtenue par l'explosion d'une charge portée par une fusée *Véronique* le 24 mai 1962 à Hammaguir et les mesures de température effectuées précédemment sur nuages de sodium.

La figure 2 représente ainsi notre modèle expérimental de la température de l'atmosphère entre 100 et 200 km au crépuscule du matin et du soir pour les années 1960-1962.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) J. E. BLAMONT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 567; J. E. BLAMONT, T. M. DONAHUE et M. L. LORY, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 403; J. E. BLAMONT, M. L. LORY, J. P. SCHNEIDER et G. COURTÈS, in *Space Research*, n° 2, *Proceedings of the 2nd International Space Sci. Symp. Space Research*, II, 1961, p. 974; J. E. BLAMONT et M. L. LORY, in *Proceedings of the First International Symposium on rocket and satellite meteorology*, 1963, p. 71.

(2) J. E. BLAMONT, T. M. DONAHUE et M. L. LORY, *J. Planet Space Sc.*, 5, 1961, p. 185.

(3) E. A. LYTLE et D. M. HUNTEN, *J. Atm. Ter. Phys.*, 16, 1959, p. 236.

(4) A. C. MITCHELL et H. W. ZEMANSKY, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge Press, 1934; J. BRICARD et A. KASTLER, *Ann. Géophys.*, 1, 1944, p. 53.

(5) B. AUTHIER, J. E. BLAMONT et G. CARPENTIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1974.

(Service d'Aéronomie du C. N. R. S., Verrières-le-Buisson, Seine-et-Oise.)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Aracées. Développement de l'embryon chez le* Pistia Stratiotes *L.* Note (*) de M. **Jean-Louis Guignard**, présentée par M. René Souèges.

L'embryon du *P. Stratiotes* se développe conformément aux lois déjà reconnues chez le *Lemna minor* L., ce qui confirme le rapprochement souvent fait des deux genres. La présence d'une tétrade en A_1 chez les *Pistia* et en A_2 chez les *Lemna* marque les caractères d'antériorité des premiers.

Les premières figures relatives à l'embryogénie du *Pistia Stratiotes* L., plante répandue dans toutes les régions tropicales et connue anciennement sous le nom de Codapail ([1]), se trouvent dans un article de F. Hegelmaier paru en 1874 dans le *Botanische Zeitung* ([2]). Depuis, aucune observation n'est venue confirmer et compléter ces travaux. Aussi convenait-t-il de reprendre l'étude de cette plante et de déterminer avec le plus de précisions possible les lois qui président au développement de son embryon.

La première paroi de segmentation de l'œuf (*fig.* 1) est transversale. Dans les deux blastomères *ca* et *cb* du proembryon bicellulaire ainsi formé (*fig.* 2), les cloisons sont normales à la première paroi horizontale donnant naissance à une tétrade en A_1 (*fig.* 3). Les cellules supérieures de cette tétrade, par des cloisons encore normales à la première paroi, produisent quatre quadrants juxtaposés dans un même plan (*fig.* 4). A la génération suivante, ces quadrants se cloisonnent généralement par des parois horizontales (*fig.* 6) pour constituer, avec plus ou moins de régularité, deux étages superposés d'octants, *l* et *l'* (*fig.* 8 et 9). Ces derniers, par le jeu de segmentations, d'abord surtout verticales (*fig.* 10, 11 et 12), ensuite à prédominance horizontale (*fig.* 13, 14 et 15), conduisent à l'édification du cotylédon (*fig.* 16 et suiv.).

Les blastomères inférieurs *m* et *ci* se partagent par des cloisons verticales (*fig.* 4, 5 et 6); il n'y a pas formation d'assises cellulaires horizontales dont on puisse suivre la construction, mais de segments, ce qui rend la marche de la segmentation confuse. De toute façon, les cellules qui sont engendrées par *m* et *ci* forment un massif cellulaire présentant longtemps des caractères (coloration plus claire, etc.) qui les distinguent des cellules issues des quadrants (*fig.* 7 à 14). Ce massif est à l'origine du point végétatif de la tige (*fig.* 1). Les schémas 16 (tirés de 15) et 17, puis 18, 19 et 20 dessinés à plus petite échelle permettent de se rendre compte des derniers stades de la construction de l'embryon. La partie cotylédonaire prend proportionnellement de plus en plus d'importance (*fig.* 18,

19 et 20), le point végétatif devient volumineux : une feuille (*fig.* 19) puis deux (*fig.* 20) sont discernables. Mais il n'apparaît aucune trace d'organisation au sommet radiculaire, tandis que, latéralement, sur l'hypocotyle, se constitue l'ébauche d'une première racine adventive.

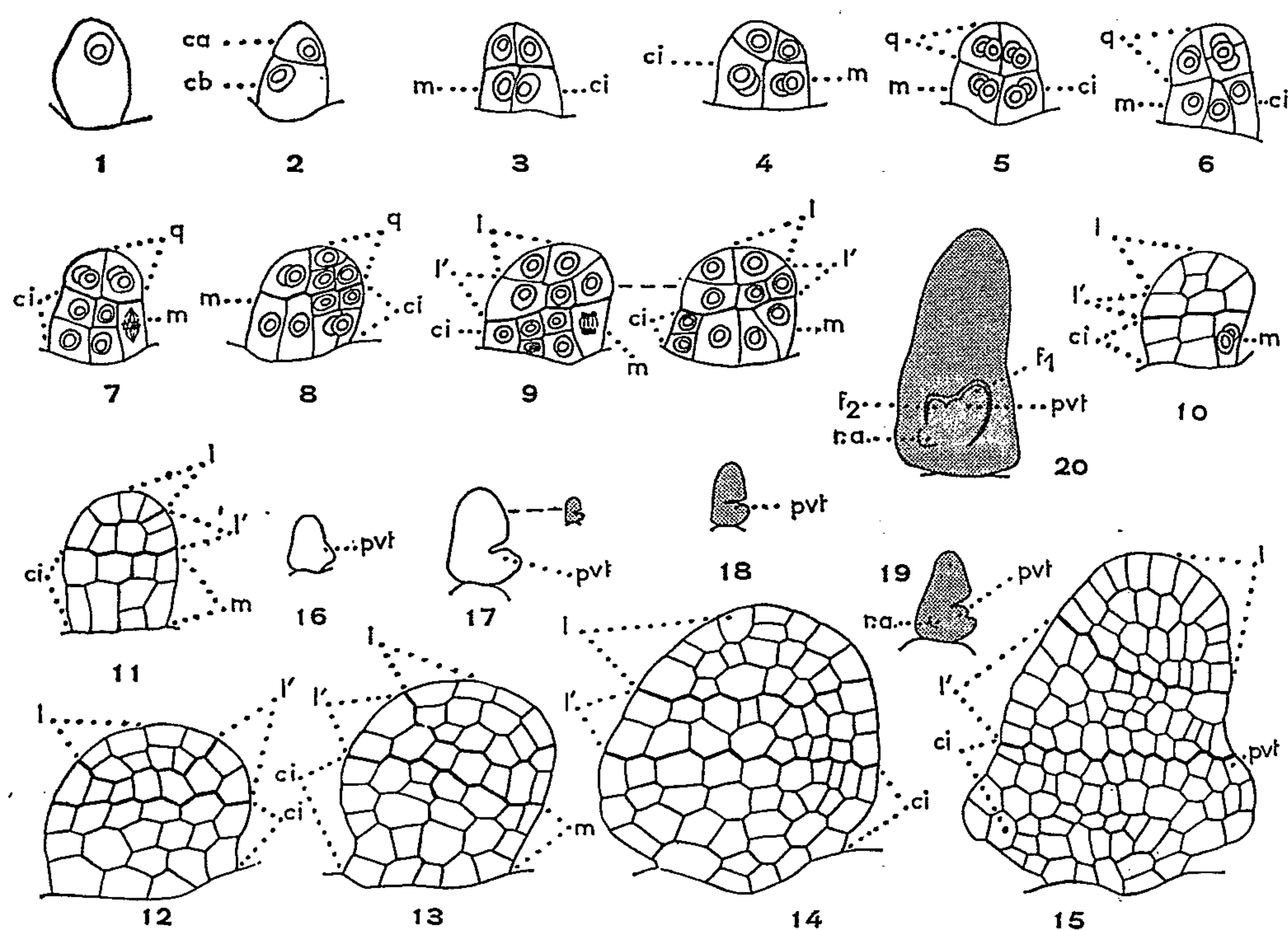


Fig. 1 à 20. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *q*, quadrants; *l* et *l'*, octants; *m* et *ci*, cellule intermédiaire et cellule inférieure de la tétrade ou blastomères qui en proviennent; *pvt*, cône végétatif de la tige; f_1 et f_2, première et deuxième feuille du cône; *ra*, racine adventive. (G × 224; 50 pour 16 et 17; 12 pour 18, 19 et 20.)

En résumé, la cellule apicale *ca* ne donne naissance qu'au seul cotylédon tandis que le cône végétatif et toute la partie hypocotylée sont issus des cloisonnements de *cb*. Ces données font ranger le *P. Stratiotes* dans le *Mégarchétype* I. D'autre part, cette espèce, par le mode de division verticale de *cb* (tétrade en A_1), entre dans la catégorie des *Proarchétypes* auxquels les embryogénistes reconnaissent des caractères d'antériorité [3].

La place ainsi assignée au *P. Stratiotes* dans la classification embryogénique renforce les idées des nombreux botanistes qui, depuis Engler [5], voient une parenté entre la tribu Pistioïdées et la famille Lemnacées. Celles-ci seraient des Aracées très réduites; elles représenteraient les termes d'une série réductionnelle passant, plus ou moins directement, par le genre *Pistia*, considéré, en somme, comme une énorme Lentille d'eau. René Souèges, en effet, a précédemment établi [6] que l'embryon

du *Lemna minor* se développe selon les lois du Mégarchétype I. Les destinées sont identiques chez les deux espèces, cependant la tétrade est en A_1 chez le premier et en A_2 chez le second. Ce fait traduit l'antériorité des *Pistia* ce qui, dans le cas présent, est particulièrement évident; on sait d'autre part que le genre *Pistia* a été identifié dès l'Éocène (oued Mgoum).

Certains traits du développement du Codapail peuvent également être comparés à ceux du *Chamærops humilis* L., plante de la famille des Palmiers ([7]). Le début de l'embryogenèse est semblable : même tétrade en A_1, même forme ramassée de l'embryon, mais les destinées ne sont finalement pas identiques. On notera encore que, dans les deux espèces, il ne se différencie pas d'initiales au sommet radiculaire. Chez les Palmiers, à la fin de la période embryonnaire, on peut distinguer une future zone méristématique, mais les trois groupes d'initiales ne s'identifient qu'au moment de la germination; de plus, leur racine principale est généralement courte et éphémère, très vite remplacée par des racines adventives. Dans le cas du Codapail la racine principale ne se développe pas et le primordium d'une première racine adventive apparaît dès l'embryon. D'autres racines adventives, deux, trois, puis un plus grand nombre, se formeront lors de la germination. La comparaison entre l'embryon du *P. Stratiotes* et celui du *C. humilis* paraît donc sur ce point pouvoir être poussée assez loin; on notera cependant que l'habitat de ces deux plantes est trop dissemblable pour qu'on puisse en tirer des conclusions certaines; c'est ainsi que, chez le Codapail, l'absence d'initiales au sommet radiculaire de l'embryon, puis de racine principale lors de la germination, peut être dû au mode de vie aquatique.

Quoi qu'il en soit, l'embryogénie du *P. Stratiotes* semble différente de celle des autres Aracées. Les quelques renseignements que nous avons sur cette famille — renseignements hélas très fragmentaires et anciens si l'on excepte une récente étude de H. von Guttenberg sur l'*Arum maculatum* ([8]) — indique que les autres Aracées appartiendraient à la deuxième période du système embryogénique ([9]); en effet, la cellule *cb* du proembryon bicellulaire ne jouerait aucun rôle dans la construction de l'embryon, mais se transformerait en une volumineuse cellule haustoriale. Les Arales dans leur ensemble auraient ainsi une parenté lointaine avec le groupe des Hélobiales dont toutes les espèces étudiées jusqu'ici se rangent dans la seconde période. Les Pistioïdées, au sein des Aracées, devraient être considérées comme un rameau autonome ayant certainement divergé très tôt au cours de l'évolution.

Ces données de l'embryologie ne sont d'ailleurs pas forcément en opposition avec celles qui utilisent d'autres critères systématiques. C'est ainsi que, pour L. Emberger, Arales, Palmales, Lemnales et également

les Hélobiales, par l'intermédiaire des Potamogetonacées, « appartiendraient à un même stock ancestral » ([10]). L'embryogénie précise ici certaines relations phylogénétiques à l'intérieur d'un vaste groupement.

(*) Séance du 22 juillet 1963.
([1]) J. B. DE LAMARCK, *Encyclopédie méthodique*, Paris, 1786, p. 61.
([2]) 32, 1874, p. 682-686.
([3]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1538.
([4]) L. EMBERGER, *Les végétaux vasculaires*, Paris, II, 1960, p. 1030.
([5]) *Botanische Jahrbücher*, 5, 1883-1884, p. 308.
([6]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1896.
([7]) J.-L. GUIGNARD, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1834.
([8]) *Flora*, 149, 1960, p. 243-281.
([9]) D. A. JOHANSEN, *Plant Embryology*, Waltham, 1950, p. 249.
([10]) L. EMBERGER, *Les végétaux vasculaires*, Paris, II, 1960, p. 1009.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'asparagine, au cours du développement de* Leptosphæria michotii (*West.*) *Sacc., sur la durée de la période du rythme de zonations en conditions physiques uniformes.* Note (*) de

MM. **Stephan Jerebzoff** et **Louis Lacoste**, transmise par M. Henri Gaussen.

Leptosphæria michotii, à l'obscurité à 22°C, présente un rythme de zonations de cinq jours sur glucose gélosé. L'apport de sels minéraux et d'aneurine supprime les zonations. Si l'on fournit, en outre, de l'asparagine, le rythme réapparaît. Aux faibles doses de ce corps, il se forme un nombre restreint de zonations; la période croît très rapidement au cours du développement. A partir des doses moyennes d'asparagine, le rythme devient persistant. La période subit au cours du développement une augmentation d'autant plus faible que l'apport d'asparagine est plus élevé. A 1 g/l, la période devient stable et égale à 28 h.

Les rythmes biologiques endogènes d'assez longue durée n'ont pas une période rigoureusement constante, au sens physique du terme. Il est toutefois possible de définir, en général, une période stable et caractéristique de ces rythmes lorsque les organismes sont placés en conditions physiques externes uniformes [(1), (2), (6)]. Les types d'irrégularités de la période interne observés sous ces conditions sont peu nombreux. Chez *Phaseolus*, par exemple, si l'on considère seulement les cas de fonctionnement normal de l'organisme, on constate une période irrégulière : d'une part, pendant les deux à trois jours qui suivent le passage des plantes en conditions uniformes, d'autre part lorsqu'une température de 8 à 10°C, voisine de la température d'arrêt du rythme journalier endogène, est appliquée (4). Par ailleurs, en conditions externes uniformes, le rythme journalier endogène spontané de certains animaux des genres *Mesocricetus* ou encore *Peromyscus* peut passer brusquement d'une valeur fixe à une autre valeur fixe [(5), (11)]. Nous examinerons ici un nouveau cas. La durée de la période interne au cours du développement sera étudiée, chez *Leptosphæria michotii*, à l'obscurité et température constante, sous l'action de facteurs nutritionnels.

Le champignon précédemment cultivé à 24°C à l'obscurité sur un milieu renfermant 5 g de glucose et 20 g de gélose par litre, manifestait un rythme endogène de zonations à période régulière de trois jours, persistant pendant au moins trois semaines (10).

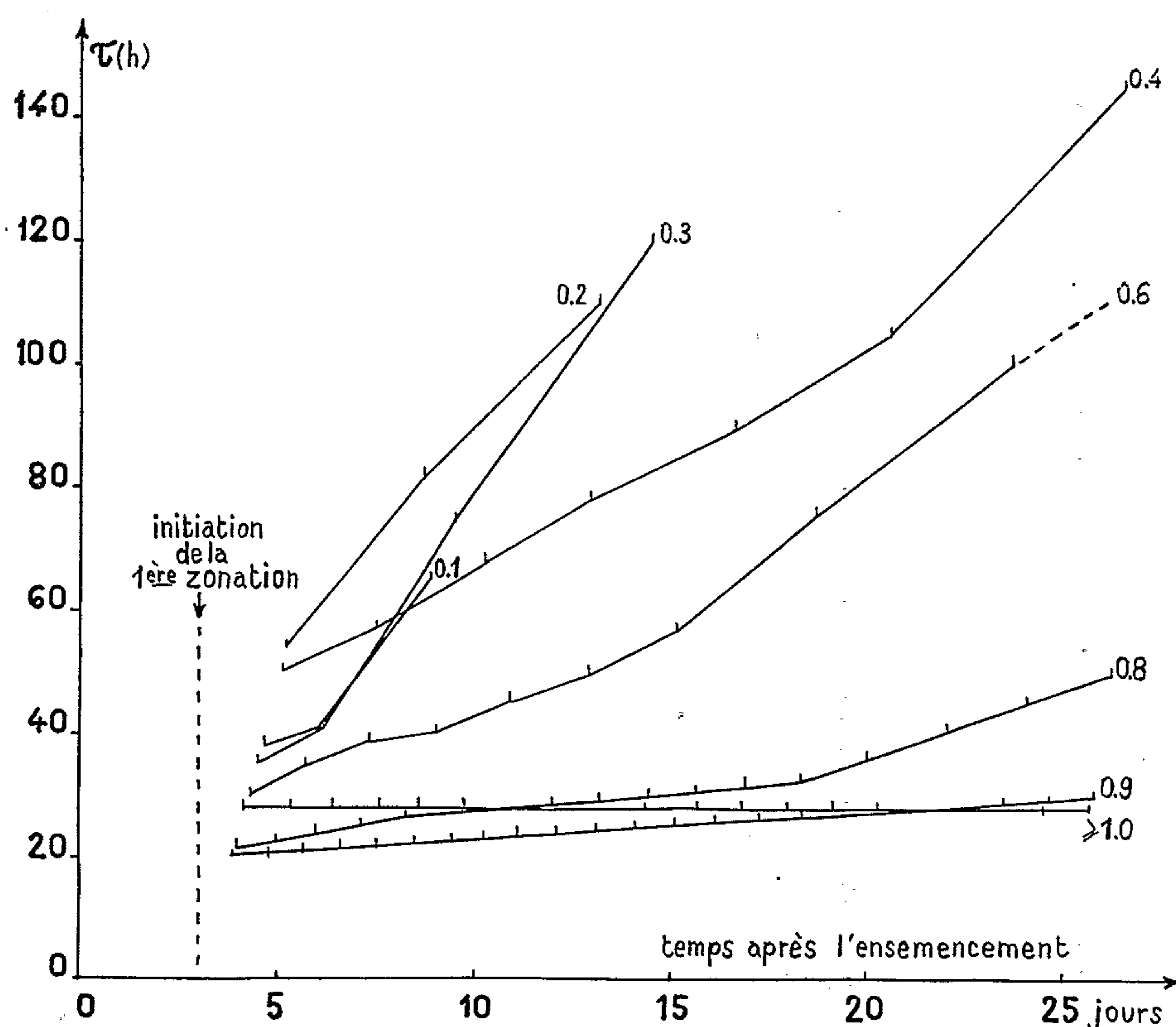
Au cours des présents essais, le même milieu a servi de témoin. Ce substrat a été complété en y ajoutant par litre : KH_2PO_4 : 0,8 g; $Ca(PO_4H_2)_2$, H_2O : 0,4 g; $MgSO_4$, $7H_2O$: 0,25 g; $MnSO_4$, H_2O : 0,01 g; $ZnSO_4$, $7H_2O$: 0,01 g; $CuSO_4$, $5H_2O$: 0,005 g; aneurine : 100 µg et des doses d'asparagine « Merck » comprises entre 0 et 1,2 g. Le pH était ajusté à 5,5 avant la stérilisation, pratiquée à 110°C pendant 20 mn.

Après 28 jours de culture à 22°C à l'obscurité, les résultats suivants ont été obtenus :

1° Dans toutes les séries *L. michotii* présente un développement normal et une fructification pycnidienne abondante;

2° Sur le milieu témoin cinq zonations apparaissent; la période interne est stable et égale à 5 jours;

3° Quand le champignon reçoit du glucose, des sels minéraux et de l'aneurine, il ne forme pas de zonations;



Valeur de la période interne (τ) au cours du développement, chez *Leptosphæria michotii* cultivé à l'obscurité et 22°C, en fonction de la dose d'asparagine fournie (g/l). Chaque trait vertical sur les courbes représente le début d'une zonation.

4° Si l'on ajoute aux éléments nutritifs précédents des quantités croissantes d'asparagine, on constate que :

— les zonations sont absentes aux doses inférieures à 0,05 g/l;

— aux doses $\geqq$ 0,05 g/l, une première zonation est initiée au troisième jour de culture. Mais le rythme n'est pas tout d'abord persistant. Ainsi, à 0,05 g/l d'asparagine, une seule zonation se forme; à 0,1 g/l, quatre zonaéions sont initiées en 6 jours, avec 0,2 g/l, quatre en 10 jours et, avec 0,3 g/l, cinq en 12 jours. Aux concentrations plus élevées, les zonations naissent pendant toute la durée de la culture, leur nombre passant de 8 à 21 quand la quantité d'asparagine varie de 0,4 à 1 g/l;

— dans la figure sont portées les courbes d'évolution de la période en fonction du développement de *L. michotii* sur milieu témoin enrichi de sels minéraux, d'aneurine et d'asparagine. L'examen des courbes montre que, en présence de 0,1, 0,2 et 0,3 g/l d'asparagine, la période prend initialement des valeurs respectives de 35, 54 et 39 h, pour atteindre 65, 110 et 120 h au moment de la disparition des zonations. La période augmente donc très rapidement au cours du développement. Avec un nouvel accroissement de la quantité d'asparagine fournie, la pente des courbes diminue progressivement. Aux doses de 0,8 et 0,9 g/l d'asparagine, la période prend initialement une valeur basse, de 20 h, et devient respectivement de 50 et 30 h en fin de culture; par contre, aux doses $\geqq$ 1 g/l d'asparagine, la période s'établit dès le début à 28 h et demeure stable tout au long du développement.

Il ressort de ces faits que :

a. L. michotii, cultivé à l'obscurité sur glucose gélosé, avait manifesté une période de 3 jours à 24°C ([10]); le rythme est ici de 5 jours à 22°C. Il se montre dépendant de la température et son Q_{10} est supérieur à 1. Ce fait l'oppose au cas d'*Alternaria tenuis* cultivé sur extrait de malt où le Q_{10} de la période est très inférieur à 1 ([7]);

b. Les rythmes endogènes d'assez longue durée, induits par une excitation physique, disparaissent au bout d'un certain temps à la suite du passage des organismes en conditions uniformes, après diminution progressive de l'amplitude des oscillations, alors que la période reste identique ([4]). Chez *L. michotii*, au contraire, le rythme interne peut se poursuivre pendant très longtemps en conditions uniformes, mais, au cours du développement, la période reste constante ou évolue, selon la composition du substrat. Cette variation de la durée de la période se poursuit dans des conditions normales de culture du champignon et a pu être reliée à l'apport, dans un milieu donné, d'un seul facteur nutritionnel, *l'asparagine*;

c. En conditions externes uniformes, la manifestation du périodisme interne de *L. michotii* dépend de la composition du substrat. Le rythme présenté sur milieu témoin disparaît quand on ajoute des sels minéraux et de l'aneurine. Il réapparaît lorsqu'on apporte, en outre, de l'asparagine et la teneur en cet aliment conditionne la stabilité de la période. Si l'on considère alors l'action de doses décroissantes d'asparagine, on note une manifestation de plus en plus éphémère du rythme et, simultanément, une augmentation de plus en plus rapide de la période en fonction du développement du champignon. La disparition complète des zonations lorsque *L. michotii* ne reçoit plus d'asparagine pourrait traduire, entre autres hypothèses, le fait que la période interne tend alors immédiatement vers une valeur très élevée;

d. Enfin, examinons les deux cas où *L. michotii* présente une période stable au cours du développement. L'apport dans le milieu témoin, des

sels minéraux, de l'aneurine et de 1 g d'asparagine fait passer la période de 5 jours à 28 h. Il apparaît donc, qu'en plus d'une action stabilisatrice sur la période au cours du développement, l'asparagine intervient chez *L. michotii* en permettant l'établissement d'une période de bien plus courte durée. Une telle action de l'asparagine sur la durée de la période est à rapprocher de celle des facteurs de l'extrait de pomme de terre qui, à une température donnée, provoquent chez *Alternaria tenuis* une réduction de la période par rapport aux cultures recevant le seul extrait de malt (7).

L'étude des rythmes endogènes de zonations chez divers champignons, maintenus en conditions externes uniformes, a déjà permis de déceler ou d'identifier un ensemble de facteurs nutritionnels actifs sur la manifestation du rythme, la durée de la période à une température donnée, ou encore sur la dépendance vis-à-vis de la température ou des conditions d'éclairement [(8), (9)]. L'action de l'asparagine chez *L. michotii* permet d'aborder un nouvel aspect du mécanisme complexe qui règle le fonctionnement des rythmes endogènes de longue durée, celui des conditions de stabilité de la période au cours du développement.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) J. ASCHOFF, *Cold Spring Harb. Symp.*, 25, 1960, p. 11-28.
(2) V. G. BRUCE, *Cold Spring Harb. Symp.*, 25, 1960, p. 28-48.
(3) E. BUNNING, *Rhythmic and Synthetic Processes in Growth*, Princeton Univ. Press, 1957, p. 111-126.
(4) E. BUNNING, *Die Physiologische Uhr*, Springer, Berlin, 1958.
(5) J. E. BURCHARD, *Phil. D. Thesis*, Princeton Univ. Press, 1958, d'après BRUCE (2).
(6) M. FINGERMAN, *Cold. Spring Harb. Symp.*, 25, 1960, p. 481-490.
(7) S. JEREBZOFF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 782.
(8) S. JEREBZOFF, *Thèses Sciences*, Toulouse, juin 1961.
(9) S. JEREBZOFF, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 759.
(10) S. JEREBZOFF et L. LACOSTE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1483.
(11) K. S. RAWSON, *Phil. D. Thesis*, Harvard Univ. Press, 1956.

(*Laboratoire de Phytohormones du C. N. R. S.,*
145, *avenue de Muret, Toulouse*
et *Laboratoire de Cryptogamie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

ÉCOLOGIE VÉGÉTALE. — *Premières observations sur les écotypes de l'*Heracleum Sphondylium *L. (Ombellifère).* Note (*) de M. **Paul Jaeger**, présentée par M. René Souèges.

Il s'agit de la présence, chez cette Ombellifère, d'un écotype à floraison et fructification printanières et d'un autre à floraison et fructification estivales. Ces deux races vivent dans les prairies de fauche type Arrhénathéraie, mais de localisation géographique différente. Les observations sont contrôlées par la culture.

Chez la Berce (*Heracleum Sphondylium* L.), espèce particulièrement polymorphe, il y a lieu de distinguer au moins deux écotypes ou races se différenciant l'une de l'autre et par leur époque de floraison et par leur répartition géographique. Ces deux unités habitent les prairies de fauche type Arrhénathéraie, mais alors que l'une d'elles est à floraison et fructification précoces ou printanières, l'autre est à floraison et fructifications tardives ou estivales.

La race *précoce* arrive à floraison autour de la mi-mai, en même temps que de nombreux autres constituants de ces prairies, tels : *Arrhenatherum elatius*, *Crepis biennis*, *Knautia arvensis*, *Leucanthemum vulgare*, *Tragopogon pratensis*, etc. Dans la deuxième moitié du mois de juin, à l'époque de la fenaison, la Berce, au même titre que ses congénères, a déjà achevé son cycle reproducteur; ses fruits sont arrivés à maturité et, pour la plupart, disséminés. Les individus appartenant à cette race *précoce* ont été observés dans les prés de fauche du plateau lorrain (région de Phalsbourg), dans les vallées vosgiennes : vallées de la Bruche, de Munster, de Kaysersberg, et en Forêt Noire : vallée de la Kinzig; nous ne les avons jamais remarqués dans les prairies de fauche de la plaine d'Alsace.

Les individus de la race *tardive*, par contre, prospèrent dans les Arrhénathéraies de la plaine du Rhin au Sud, au Nord et à l'Ouest de Strasbourg, où ils n'arrivent cependant à fleurir qu'après la coupe du foin, soit dès la première moitié du mois de juillet, ou même plus tard, en même temps que d'autres espèces à floraison estivale appartenant à ces mêmes groupements végétaux, à savoir : *Daucus Carota*, *Pastinaca sativa*, *Dianthus superbus*, *Geranium pratense*, *Picris hieracioides*, etc. Vers la fin juin, les individus de la race tardive de l'*Heracleum Sphondylium*, se présentent dans ces prés à l'état de rosettes, sans tiges florifères, qui, lors de la fenaison, sont coupées au ras du sol. La race *tardive* fructifie en août-septembre.

Pour préciser davantage le comportement de l'*Heracleum Sphondylium*, nous avons planté, côte à côte, au jardin du laboratoire, dans des conditions identiques de sol, de microclimat, etc., des individus appartenant à l'une et à l'autre de ces deux races. A cet effet, des akènes ont été récoltés fin juin 1961 dans un pré de fauche (vallée de la Bruche) sur des individus

à floraison et fructification précoces et, en septembre-octobre 1961, sur des pieds à floraison et fructification tardives inféodés aux prairies de fauche de la plaine du Rhin (région de Strasbourg) ([1]). Ces deux lots d'akènes furent conservés à sec au laboratoire jusqu'en novembre 1961, date à laquelle chacun de ces lots fut scindé en deux parts, l'une fut maintenue au laboratoire, alors que l'autre, après stratification sur sable humide, fut exposée au jardin aux intempéries de l'hiver 1961-1962; les akènes ayant subi ce dernier traitement germèrent dans d'excellentes conditions au printemps 1962; par contre, ceux qui furent conservés à sec au laboratoire, s'avérèrent incapables de germer.

Les plantules issues des akènes stratifiés et appartenant, les unes à la race précoce, les autres à la race tardive, après avoir atteint une certaine vigueur, furent repiquées en pleine terre en juin 1962 dans des plates-bandes dont chacune ne comportait que des sujets d'une seule race; les jeunes plants se développèrent progressivement durant l'été 1962 sans toutefois dépasser le stade rosette et, sans qu'on ait pu déceler une différence notable dans le comportement de ces deux séries d'individus.

Dès le printemps 1963, les deux catégories de plates-bandes se distinguent nettement les unes des autres : les sujets de la *race précoce* ne tardent pas à monter en tige pour fleurir fin mai-début juin; ils fructifient la deuxième moitié de juin, et, dès le début juillet, les pieds se dessèchent annonçant ainsi la fin du cycle végétatif et reproducteur. En mai-juin, les sujets de la *race tardive*, par contre, développent de gigantesques rosettes basales, sans tiges; les feuilles, étalées ou obliquement ascendantes et d'un vert foncé intense, mesurent 60 à 80 cm de long.

Ce n'est que vers la fin juin, quand les *précoces* sont déjà en train de disséminer leurs fruits, que les *tardifs* commencent à développer leurs tiges et vers la mi-juillet ils sont tous en pleine floraison. Ces plantes étonnent par leur vigueur et leur taille : elles atteignent une hauteur oscillant entre 1,50 et 2 m, et à la base, le diamètre de la tige mesure entre 3 et 4 cm, valeurs que n'atteignent jamais les *précoces* (90 cm-1 m de haut) ni même les *tardifs* poussant dans les prairies de fauche.

Pour nous rapprocher le plus possible des conditions naturelles, les rosettes des *tardifs* d'une des plates-bandes furent toutes coupées au ras du sol vers la fin juin, soit à l'époque de la fenaison. Les souches rejettent aussitôt et vers la mi-juillet les jeunes feuilles, en touffes denses et d'un vert soutenu, mesurent déjà 30 à 40 cm de long et ils ne tardent pas à fleurir, les tiges atteignant environ 1 m de haut.

On ne peut pas ne pas être surpris à la constatation de cet ajustement finement réglé amenant les sujets des deux races de la Berce à fleurir et à fructifier les uns avant, les autres après la fenaison. Pour ce qui est des *précoces*, leur comportement se superpose à celui du *Knautia arvensis* et de nombreux autres constituants de l'Arrhénathéraie dont la floraison et

la fructification s'achèvent juste avant la coupe du foin. Tout se passe comme si l'homme, par une sélection inconsciente, s'exerçant depuis des millénaires, avait réussi à isoler des lignées dont le cycle reproducteur est « en phase » avec la périodicité de la fenaison. Et ainsi se pose le problème de l'origine même des plantes de nos prairies de fauche qui, sollicitées par l'homme, ont dû, dès le Néolithique, se soumettre à ce nouveau régime de vie.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) M. R. Carbiener a bien voulu me récolter des akènes en septembre 1961.

(Laboratoire de Botanique, Faculté de Pharmacie, 2, rue Saint-Georges, Strasbourg.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de la corde dorsale et des uretères primaires sur l'édification des crêtes génitales et la migration des gonocytes primordiaux; démonstration expérimentale sur le Crapaud commun* (Bufo bufo *L.*). Note (*) de M. **Jean-Daniel Gipouloux**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

De précédentes recherches [1] nous ont amené à supposer que les organes mésodermiques dorsaux du jeune embryon d'Amphibien Anoure possèdent un pouvoir attractif envers les gonocytes primordiaux situés précocement dans le massif endodermique. Cette attraction dorsale des cellules germinales a pour conséquence l'émigration de celles-ci hors de l'endoderme et leur cheminement entre les feuillets du mésentère en voie de formation. Ultérieurement, les gonocytes primordiaux acquièrent leur localisation définitive dans les crêtes génitales.

Les tissus mésodermiques dorsaux sont constitués principalement par les somites, la corde, les uretères primaires. Le rôle déterminant que ces deux derniers éléments jouent dans l'édification de la gonade a été mis en évidence par Nieuwkoop [2] chez les Urodèles. Il convient de rechercher, chez les Anoures, si ces organes sont seuls responsables du pouvoir attractif émané des organes dorsaux, ou s'ils ne possèdent qu'une partie seulement de ce pouvoir. Leur ablation élective a donc été effectuée afin d'étudier les conséquences de celle-ci sur l'édification de la crête génitale et la migration des cellules germinales.

Matériel et techniques. — Nous avons utilisé des embryons de Crapaud commun, *Bufo bufo* L., et pratiqué l'ablation, soit de la corde dorsale, soit des uretères primaires, soit des deux organes à la fois. L'ablation de la corde dorsale est effectuée sur de jeunes neurulas, au stade II_8 [3]. La technique opératoire (ablation de l'ébauche de la corde par voie dorsale, avant l'achèvement de la neurulation) est celle décrite par Nieuwkoop (*loc. cit.*). L'ablation bilatérale du blastème urétéral est effectuée chez les embryons au stade plus tardif du jeune bourgeon caudal (stade II_{13}), selon la technique précédemment décrite [4]. Si ces deux types d'expérience sont combinés, la cordectomie est pratiquée d'abord puis suivie, après cicatrisation et lorsque l'embryon a atteint le stade II_{13}, de l'ablation bilatérale du blastème de l'uretère primaire. Les animaux opérés sont fixés uniformément 12 jours après l'opération (stade IV_1, correspondant à la fin de la colonisation des crêtes génitales par les cellules germinales).

Résultats. — L'ablation de la seule corde dorsale a pour conséquence l'absence d'allongement du tronc de l'embryon, puis de la larve; les

myotomes s'accolent les uns aux autres dans le plan sagittal. Les crêtes génitales possèdent une structure normale, bien que leur longueur soit très réduite par rapport à celle des gonades des larves témoins. Cette modification nous paraît être une conséquence indirecte de la cordectomie. En effet, le raccourcissement de la crête génitale n'est pas plus accentué que celui de la totalité du tronc. Le nombre des gonocytes primordiaux situés dans les crêtes génitales est approximativement le même que celui des gonocytes d'une larve témoin.

L'ablation bilatérale de l'uretère primaire — et la cessation de fonctionnement du système excréteur pronéphrétique qui en résulte — a pour conséquence un œdème accentué de l'animal opéré qui se traduit par un gonflement très important de la cavité cœlomique. L'absence des uretères primaires, de même que l'œdème conséquent, ne gêne en rien le développement de la crête génitale dont la structure et la longueur sont entièrement normales. Le nombre des gonocytes primordiaux reste, lui aussi, inchangé par rapport au nombre de gonocytes présents dans les crêtes génitales des témoins de même âge.

Enfin, chez les animaux ayant subi successivement l'ablation de la corde dorsale, puis celle des uretères primaires, les effets correspondant à ces deux types d'ablations (non allongement du tronc et œdème) s'ajoutent : l'embryon prend alors rapidement une forme sub-sphérique. Les crêtes génitales sont toujours absentes, l'épithélium somatopleural conservant sa structure typique. En outre, la répartition des gonocytes est affectée. La plupart de ceux-ci (deux tiers environ du nombre normal) sont situés au-dessus du mésentère dorsal. Ils sont appliqués à la base des somites et recouverts par la somatopleure indifférenciée. Les autres gonocytes (un tiers environ du nombre normal) sont situés dans les tissus endodermiques; on les trouve principalement dans la paroi dorsale de l'intestin postérieur.

Conclusion. — L'édification de la crête génitale n'a pas lieu en l'absence de la corde dorsale et des uretères primaires. Il semble donc que, comme chez les Amphibiens Urodèles, la crête génitale ne puisse se différencier que sous l'action inductrice combinée de ces deux organes. La présence d'un seul de ceux-ci est néanmoins suffisante pour provoquer la différenciation normale du feuillet somatopleural en crête génitale. Des expériences de greffe de corde dorsale et d'uretère primaire, en cours, doivent permettre de confirmer éventuellement cette hypothèse.

L'ablation, soit de la corde dorsale, soit des uretères primaires est sans effet sur la migration des cellules germinales; mais cette migration est perturbée par l'ablation simultanée de la corde et des uretères primaires. Dans ces conditions, les deux tiers seulement des gonocytes primordiaux peuvent franchir le mésentère dorsal. La corde dorsale et les uretères primaires semblent donc doués d'un certain pouvoir d'attraction envers

les gonocytes primordiaux (des expériences de greffe, actuellement en cours, doivent permettre de confirmer éventuellement cette action), mais ne possèdent pas, à eux seuls, la totalité de ce pouvoir. Il est possible d'envisager une attraction d'origine somitique. Des recherches sont en cours sur ce sujet.

(*) Séance du 17 juillet 1963.
(1) J.-D. GIPOULOUX, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2179; 256, 1963, p. 2028.
(2) P. D. NIEUWKOOP, *Arch. Neerl. Zool.*, 8, nos 1-2, 1946, p. 1-206.
(3) R. CAMBAR et J.-D. GIPOULOUX, *Bull. Biol. Fr. Belge.*, 80, no 2, 1956, p. 198-217.
(4) R. CAMBAR et J.-D. GIPOULOUX, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2992.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Précisions sur l'état de « non-réceptivité » de l'utérus.* Note (*) de M. **Alexandre Psychoyos**, présentée par M. Robert Courrier.

Le déterminisme hormonal de l'état utérin de « non-réceptivité » a été étudié, chez la Ratte castrée, à l'aide de la technique du transfert des blastocystes. Cet état a été expérimentalement obtenu, par la réalisation *prématurée* des conditions optimales pour la nidation.

Le processus de l'ovoimplantation semble débuter chez la Ratte dans l'après-midi du 5e jour de la gestation. C'est alors qu'au voisinage du blastocyste libre, une augmentation de la perméabilité des capillaires endométriaux est nettement visible par l'injection intraveineuse d'un colorant macromoléculaire (1) ou d'une protéine marquée à la fluorescéine (2). Au même moment, l'endomètre est en période de sensibilité optimale pour la décidualisation [(3), (4)]. D'un ensemble d'observations, il ressort que cette période est la conséquence d'une intervention d'œstrogène ovarien (5), réalisée, selon toute évidence, dans l'après-midi du 4e jour de la progestation (6). Cette période ne dure que 12 h environ (3).

Dès le 6e jour, l'utérus entre en état de « non-réceptivité ». Les œufs libres qui peuvent s'y trouver ne s'implantent plus et dégénèrent (7); l'endomètre cesse peu à peu de répondre même au stimulus traumatique [(3), (4)]. De même que la période de sensibilité optimale, l'état de « non-réceptivité » semble déterminée aussi par la médiation œstrogénique. C'est ce qu'il ressort : 1° du fait que des superimplantations (8), ou des déciduomes successifs (9), peuvent se produire si une telle médiation est suspendue et 2° du fait que l'œstrogène, offert quelques jours avant le traumatisme, empêche la réponse déciduale chez la Ratte castrée traitée par la progestérone [(10), (11)].

Période de conditions optimales et période de « non-réceptivité » constituent-elles le double retentissement de la même intervention œstrogénique ? Si cela était, l'état de « non-réceptivité » ne serait-il pas la conséquence inévitable de la réalisation préalable des conditions optimales comme De Feo le pense ? Le même ensemble hormonal déclencherait alors le processus de l'ovoimplantation et l'empêcherait par la suite.

Afin de tenter de comprendre le déterminisme de la période de « non-réceptivité » utérine, nous avons réalisé, à l'aide de la technique du transfert de blastocystes d'utérus à utérus (12), certaines expériences dont nous apportons les résultats dans la présente Note.

Des rattes Wistar adultes, castrées au matin du 4e jour d'une gestation normale et traitées depuis par 5 mg de progestérone par jour ont fourni les blastocystes. Entre les 6 et 8 jours de la gestation, ces animaux ont été sacrifiés par ponction cardiaque et les blastocystes libres ont été recueillis

immédiatement dans du liquide de Tyrode. Le transfert a été réalisé dans les 10 mn suivantes à l'aide d'une pipette effilée introduite dans l'une des cornes utérines des receveurs, à proximité de la jonction tubaire. Les receveurs sont des rattes vierges de 160 ± 20 g, castrées depuis un mois environ, et réparties en sept groupes.

Le schéma du traitement appliqué à chacun de ces groupes avant le transfert figure ci-après (tableau I).

TABLEAU I.

	-120 h	-96 h	-72 h	-48 h	-24 h	0 h
Groupe I	–	–	–	●	●	●○
,, II	–	–	–	●○	●	●○
,, III	–	●	●	●	●	●○
,, IV	–	●	●	●	●○	●
,, V	–	●	●	●○	●	●
,, VI	–	●	●	●	●○	●○
,, VII	–	●	●	●○	●	●○

● Progestérone 5 mg s.c.

○ Œstradiol 0.1 μg s.c.

↑ Transfert (0 h)

Depuis le lendemain du transfert jusqu'au jour de l'examen effectué 72 h plus tard, tous les animaux ont reçu 5 mg de progestérone par jour. Chez les animaux qui n'ont pas présenté de nidation, la corne opérée a été rincée par du liquide de Tyrode afin de récupérer des blastocystes non implantés.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau II; on en tire les déductions suivantes : Un prétraitement de courte durée, comme celui appliqué au groupe I, permet l'implantation 5 fois sur 6. Néanmoins le nombre des blastocystes, qui ont pu s'implanter dans ces conditions, a été réduit. (44 % des œufs déposés). Un prétraitement progestéronique plus long a porté ce pourcentage à 71 % (groupe III). Dans ces deux cas, l'œstrogène a été offert au moment du transfert; mais des résultats analogues ont été obtenus chez les groupes IV et VI où l'œstrogène a été injecté 24 h avant le transfert.

Chez les animaux prétraités 48 h avant l'opération par la même dose d'œstrogène, les résultats ont varié selon l'existence ou non d'une séquence progestéronique préalable. Chez les animaux des groupe V et VII, aucun

TABLEAU II.

Groupes.	Nombre d'animaux.	Nombre total des blastocystes.	Nombre d'animaux ayant nidé.	Nombre total des blastocystes implantés.	Pourcentage d'animaux avec nidations.	Pourcentage de blastocystes implantés.
I	6	25	5	11	83	44
II	14	62	11	39	78	63
III	5	21	5	15	100	71
IV	8	42	6	28	75	66
V	8	38	0	0	0	0
VI	9	46	8	33	89	71
VII	15	70	0	0	0	0

des blastocystes transférés n'a été implanté. Les animaux du groupe V avaient reçu l'œstrogène une seule fois; ceux du groupe VII, une seconde fois au moment du transfert. Dans les deux cas, le début du traitement progestéronique a précédé l'offre œstrogénique de 48 h.

Les animaux du groupe II, ayant reçu aussi l'œstrogène 48 h avant le transfert, ont cependant permis l'implantation à 63 % des blastocystes déposés. Au moment de la première injection d'œstrogène, l'endomètre de ces animaux n'était pas préparé par la progestérone. Dans ce cas, l'œstrogène a manifesté un effet synergique.

De ce qui précède, il se dégage que l'effet inhibiteur de l'œstrogène sur le processus de l'ovoimplantation ne se manifeste que par l'intermédiaire d'un ensemble hormonal précis : celui qui détermine dans un premier temps l'apparition des conditions optimales pour la nidation.

Commentaires. — Ainsi que nous l'avons déjà remarqué l'endomètre, chez la Ratte, doit compenser la passivité ovulaire, d'où le besoin d'une haute sensibilité vis-à-vis des stimulus de faible intensité. L'endomètre, par le seul apport progestéronique, acquiert chez cette espèce, la possibilité de la métamorphose déciduale, dont la réalisation dépend cependant de l'intensité du stimulus inducteur. En effet, au cours de la lactation notamment, l'ovoimplantation est remise à un temps ultérieur, tandis que l'endomètre peut se décidualiser après une stimulation intense ([13]). Il en est de même chez l'animal castré traité par la progestérone, où le déciduome traumatique peut se produire en dehors même des limites chronologiques. Mais ici encore l'endomètre ne répond au stimulus ovulaire qu'après une intervention œstrogénique ([12]). Il semble que celle-ci lui assure le degré de sensibilité nécessaire, mais que la réalisation de cette condition s'effectue au prix d'une inertie consécutive. Même un stimulus d'une forte intensité devient alors inefficace.

Dans les expériences de Rotchild et Meyer ([10]), une dose de 0,03 μg d'œstradiol par jour, associée à un prétraitement progestéronique, a été suffisante pour inhiber la réponse utérine au passage d'un fil 3 jours et demi plus tard. Quoique des déciduomes aient été obtenus par ces auteurs

dans le cas où le traumatisme a été appliqué un jour et demi après le début de l'association œstro-progestéronique, l'existence d'une période de haute sensibilité endométriale a pu passer inaperçue, puisque l'utérus répond au stimulus traumatique même sans œstrogène.

Dans nos expériences, le stimulus ovulaire permet de préciser que l'état de « non-réceptivité » ne fait suite qu'à la réalisation préalable des conditions qui déterminent l'ovoimplantation. Des résultats analogues ont été apportés récemment par Yochim et De Feo ([14]). Chez des animaux castrés dès l'œstrus, recevant 0,5-1 μg d'œstrone + 2 mg de progestérone par jour, le déroulement chronologique de l'apparition et de la disparition des conditions optimales pour le déciduome traumatique a été le même que celui d'une pseudogestation normale.

Pour De Feo ([4]), ce sont les cellules du stroma qui, ayant présenté un maximum de sensibilité, entrent en phase réfractaire. Cependant au cours d'expériences inédites, nous avons observé que, durant l'état de « non-réceptivité », l'endomètre ne se décidualise pas à la suite du stimulus offert par l'injection systémique de pyrathiazine et qu'il ne présente pas une augmentation de perméabilité de ces capillaires. Étant donné que nous considérons cette modification vasculaire comme la condition *sine qua non* de la réaction déciduale, nous insistons sur ce fait qui permet de situer l'altération survenue à une étape précédant celle de la métamorphose cellulaire.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

([1]) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 251, 1961, p. 3073.
([2]) A. Psychoyos, Observations inédites.
([3]) P. F. Kraicer et M. C. Shelesnyak, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3213.
([4]) V. J. De Feo, *Endocrinology*, 72, n° 2, 1963, p. 305.
([5]) M. C. Shelesnyak et P. F. Kraicer, *Les fonctions de nidation utérine et leurs troubles*, Masson et Cie, Paris, 1960, p. 87-101.
([6]) A. Psychoyos, *J. Endocrin.* (sous presse).
([7]) Z. Dickmann et R. W. Noyes, *J. Reprod. and Fert.*, 1-2, 1960, p. 197.
([8]) A. Psychoyos, J. J. Alloiteau et G. Acker, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4980.
([9]) S. M. McCann et H. M. Freidman, *Endocrinology*, 67, n° 5, 1960, p. 597.
([10]) I. Rotchild et R. K. Meyer, *Physiol. Zool.*, 15, 1942, p. 216.
([11]) J. J. Alloiteau et G. Acker, *Comptes rendus*, 254, 1961, p. 3043.
([12]) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2306.
([13]) R. H. Krehbiel, *Anat. Rec.*, 81, n° 1, 1941, p. 67.
([14]) J. M. Yochim et V. J. De Feo, *Endocrinology*, 72, 1963, p. 317.

(*Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Identification expérimentale des cellules corticotropes antéhypophysaires chez le Singe* Macacus irus *F. Cuv.* Note (*) de M. **Christian Girod**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration de métopirone à des singes *Macacus irus* entraîne une remarquable hypertrophie du cortex surrénal; elle provoque, dans la *pars distalis* de l'hypophyse des animaux traités, un développement considérable d'un type cellulaire apparaissant sous forme d'éléments clairs contenant de fines granulations acidophiles. On peut rattacher à ces cellules la sécrétion de l'hormone corticotrope antéhypophysaire.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)], nous avons décrit les types cellulaires de la *pars distalis* de l'hypophyse chez le Singe *Macacus sylvanus* L. et, en nous basant sur les modifications morphologiques de l'axe hypophyso-cortico-surrénalien consécutives à un traitement par la réserpine, nous avons rattaché, chez ces singes, la sécrétion de corticostimuline à un type cellulaire particulier, les cellules ε selon la terminologie de Romeis et Herlant. Nous avons plus récemment abordé l'étude cytologique de l'antéhypophyse d'une autre espèce de Singe : *Macacus irus* F. Cuv. (3); afin de préciser le type cellulaire responsable de la sécrétion de l'hormone corticotrope, nous avons administré à des singes de la métopirone, corticolytique bloquant la corticostéroïdogenèse par inhibition de la 11-β-hydroxylation et entraînant, par voie de conséquences une hypersécrétion d'ACTH. Nous avons, en outre, comparé les réactions cytologiques antéhypophysaires ainsi déclenchées, d'une part à celle, provoquées par l'injection d'un corticostéroïde de synthèse, la dexaméthasone, considéré comme un agent bloquant la sécrétion d'ACTH particulièrement actif et, d'autre part, à celles déterminées par l'association de ces deux agents pharmacodynamiques.

Matériel et méthodes d'étude. — Notre expérimentation porte sur un lot de 12 singes *Macacus irus*, d'un poids corporel variant de 2,800 à 3,400 kg. Trois singes ont servi de témoins; trois animaux ont subi pendant 8 jours des injections quotidiennes intramusculaires de SU 4885 (4) à la dose de 300 à 400 mg; trois autres singes ont été traités par une forme injectable de dexaméthasone (5) à raison de 4 mg par injection journalière; trois singes enfin ont reçu simultanément la métopirone et la dexaméthasone aux doses indiquées. Les hypophyses (ainsi que divers organes) ont été rapidement prélevées après le sacrifice de l'animal, fixées au mélange de Bouin-Hollande-sublimé ou de Helly avec post-chromisation selon la technique préconisée par Herlant (6); elles ont été coupées en série, à 4 et 5 μ,

horizontalement ou sagittalement. Les méthodes de coloration ont été identiques à celles utilisées pour l'étude de l'antéhypophyse de *Macacus sylvanus* [(1), (2)].

Résultats. — Plusieurs points retiendront notre attention.

1° *Les types cellulaires de la* pars distalis *chez* Macacus irus *F. Cuv.* — L'antéhypophyse de *M. irus* apparaît comme une « bonne » hypophyse; les affinités tinctoriales sont bien tranchées. En appliquant la méthode tétrachrome d'Herlant à l'hypophyse de *Macacus sylvanus*, nous avions obtenu de meilleurs résultats en introduisant une légère modification technique (7) : passage rapide dans l'orange G avant la coloration par le mélange de Mallory; ce procédé n'est pas avantageux chez *Macacus irus* et, après quelques essais chez les témoins, nous l'avons rejeté.

Chez *Macacus irus* (mâles et femelles), on retrouve aisément les six types de cellules chromophiles; la description que nous avons donnée de ces catégories cellulaires chez le Singe *M. sylvanus* s'applique exactement aux aspects cytologiques de l'antéhypophyse de *M. irus*; il existe trois catégories de cellules « acidophiles » : les cellules α, η et ε, et trois catégories de cellules « basophiles » : les cellules β, γ et δ.

2° *Influence de la métopirone, de la dexaméthasone et de leur association sur la surrénale de* Macacus irus. — Le SU 4885 provoque une hypertrophie de la surrénale avec élargissement de la zone fasciculée du cortex, tandis que la dexaméthasone entraîne une atrophie très marquée du cortex surrénal. Les valeurs numériques concernant les variations pondérales de la surrénale sous l'effet des divers traitements sont consignées dans le tableau I.

Tableau I.

Poids des deux surrénales de Macacus irus (en mg/100 g de poids corporel) *chez les singes témoins et chez les singes traités.*

Numéros des animaux dans chaque groupe.	Singes témoins.	Singes traités par		
		la métopirone.	la dexaméthasone.	métopirone + dexaméthasone.
1	21,2	30,4	10,3	15,9
2	22,5	25,9	12,3	13,9
3	19,1	30,0	11,5	13,9

3° *Influence de la métopirone, de la dexaméthasone et de leur association sur la cytologie antéhypophysaire de* Macacus irus. — Le traitement par la métopirone entraîne une modification caractéristique : le développement d'une catégorie d'éléments d'apparence chromophobe, non colorables par la fuchsine paraldéhyde et ne réagissant ni au PAS (8) ni au bleu Alcian, mais contenant un petit nombre de très fines granulations bien recon-

naissables, aux forts grossissements, après coloration par la méthode de Cleveland-Wolfe ou par le tétrachrome d'Herlant. Ces cellules sont hypertrophiées et envahissent les zones antérieure et antéro-latérales de la *pars distalis*. Sur les coupes sagittales, on peut reconnaître leur prédominance dans la moitié inférieure de la glande; cependant il en existe plus haut. Ces cellules sont disposées en cordons épais; par places, on rencontre des cellules α de petite taille en périphérie de ces cordons. Les autres catégories cellulaires ne semblent guère modifiées; en particulier, les cellules thyréotropes présentent une taille réduite et un cytoplasme dense.

Après le traitement par la dexaméthasone, on observe également une prolifération de ce type cellulaire, mais la taille de ces éléments est nettement moindre et leur contenu en granulations est plus important.

Avec l'association métopirone-dexaméthasone, l'image cytologique se rapproche de celle rencontrée chez les singes traités par le corticolytique seul.

DISCUSSION. — Dès 1960, Barry et Bugnon [(9), (10)], administrant *per os* du SU 4885 à cinq rats, pendant 10 jours, à la dose quotidienne de 175 mg par kilogramme de poids corporel, observaient « une certaine prolifération des chromophobes avec tendance des acidophiles classiques à se disposer à la périphérie des cordons ». Bugnon précisait plus tard (11) que ces cellules d'aspect chromophobe contenaient des fines granulations érythrosinophiles. Herlant et Klastersky (12) notaient récemment que l'administration de métopirone à des rats (50 mg par jour pendant 7 jours, *per os*) entraîne « une profusion d'éléments qui semblent, à première vue, des cellules chromophobes hypertrophiées. Ces éléments contiennent cependant à leur périphérie un liséré de fines granulations érythrosinophiles ». Nos observations chez le Singe aboutissent donc à des conclusions analogues. Signalons néanmoins que Dhom et coll. [(13), (14)] ont obtenu chez le Rat, sous l'effet de la métopirone, des modifications du « système thyrotropique » hypophysaire avec apparition d'éléments du type des « cellules de thyroïdectomie »; ceci conduit les auteurs à rattacher la sécrétion d'ACTH à ces cellules. Des observations récentes effectuées chez des Poissons (15) et chez l'Homme [(16), (17)] tendent toutefois à conférer la valeur corticotrope aux cellules d'aspect chromophobe contenant de très fines granulations.

(*) Séance du 22 juillet 1963.
(1) C. GIROD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1600.
(2) C. GIROD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4084.
(3) Cette espèce de Catarrhiniens est encore désignée sous le nom de *Macacus cynomolgus*.
(4) Nous devons aux Laboratoires Ciba les échantillons de métopirone.
(5) Les Laboratoires Delagrange nous ont fourni les ampoules de soludécadron.
(6) M. HERLANT, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 539-553.
(7) C. GIROD, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 297-300.

([8]) PAS : Periodic-Acid-Schiff.
([9]) J. BARRY et C. BUGNON, *Ann. Sc. Univ. Besançon*, 2e série, 4, 1962, p. 159-168.
([10]) C. BUGNON, *Path.-Biol.*, 9, 1961, p. 113-116.
([11]) C. BUGNON, *Titres et Travaux*, 1962, p. 53.
([12]) M. HERLANT et J. KLASTERSKY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2709.
([13]) G. DHOM, F. BURKET et H. U. TIETZE, *Z. Zellforsch.*, 57, 1962, p. 679-691.
([14]) G. DHOM et H.-P. SCHERER, *Virchow's Arch. path. Anat.*, 336, 1963, p. 368-382.
([15]) M. OLIVEREAU et J. N. BALL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3766.
([16]) J. DECOURT, M. HERLANT, M. DAVID, J.-L. DE GENNES, E. BERNARD-WEILL et L. OLIVIER, *Soc. Endocrinol.*, 7 mars 1963 (sous presse) (rés. in *Presse Méd.*, 71, 1963, p. 1193).
([17]) J.-F. FONCIN et J. LE BEAU, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 249-252.

*(Laboratoire d'Histologie et Embryologie,
Faculté de Médecine et de Pharmacie, avenue Rockefeller, Lyon.)*

NUTRITION. — *Effets biologiques du chauffage de la viande en présence d'hexosamine* (*D-glucosamine*). Note de M. **Raymond Ferrando** et Mlle **Nicole Henry**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'efficacité protéique d'une viande (filet) chauffée à 90°C en présence de 15 % de D-glucosamine diminue considérablement en même temps qu'apparaît une toxicité du produit.

Au cours des recherches entreprises antérieurement nous avons pu constater que la distribution à de jeunes rats, dans un régime renfermant 13 % de matières protéiques brutes, de viande riche en élastine et en collagène desséchée à 90°C, ne permettait pas la croissance des sujets d'expérience et, même, entraînait leur mort [(1), (2), (3)]. La supplémentation du régime par des acides aminés de synthèse, en particulier par la *l*-lysine, ne changeait rien aux résultats.

On sait que la substance fondamentale du collagène est formée d'un gel de chaînes enchevêtrées d'acide hyaluronique. Ce dernier est composé de longues chaînes formées alternativement d'unité de N-acétyl-D-glucosamine et d'acide D-glucuronique (4). Nous inspirant de ces données, nous avons préparé du filet de bœuf (muscle grand psoas) auquel nous avons ajouté avant séchage de la D-glucosamine sous forme de chlorhydrate, à des taux croissants. La viande dont l'humidité est estimée à 75 % ± 6 % est séchée en étuve ventilée à 90°C en présence d'une quantité de D-glucosamine calculée de telle sorte que le produit une fois séché renferme environ 5, 10 et 15 % de D-glucosamine. Nous avons également desséché des filets sans adjonction de D-glucosamine. Enfin, nous avons ajouté à de la viande déjà séchée 20 % de D-glucosamine. Le régime de base comprend :

Huile, 2 %; Matières minérales, 3 %; Sucre et sources de protides (farines de viande diverses ou caséine) pour obtenir 13 % de matières protéiques brutes, q. s. p. 100; Vitamines A, D_3 et complexe B.

Les sujets d'expérience, des rats de souche Wistar, sont pesés deux fois par semaine. Ils reçoivent quotidiennement 10 g de ration. Les restes sont évalués. L'efficacité protéique est déterminée. L'expérience se poursuit pendant quatre semaines.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant. Les taux de D-glucosamine indiqués sont ceux ajoutés par rapport au poids de viande.

En effet, en rapportant les pourcentages de D-glucosamine non plus à la seule viande, mais à l'ensemble du régime, les taux d'hexosamine seraient simplement de :

3,00 % pour le lot n° 4;
0,75 » » » n° 5;
1,50 » » » n° 6;
2,00 » » » n° 7.

Nos des lots	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Nombre de sujets par lot	6	6	6	6	6	6	6
Sources de protéines et traitement	Caséine	Caséine	Filet séché à 90° C	Filet séché à 90° C + 20 % D-glucosamine non chauffée	Filet séché à 90° C avec 5 % D-glucosamine	Filet séché à 90° C avec 10 % D-glucosamine	Filet séché à 90° C avec 15 % D-glucosamine
Gain quotidien moyen par sujet (g)	+ 2,13	+2,34	+2,52	+ 1,94	+ 2,33	+2,17	+ 0,97
Efficacité protéique	2,08	1,86	2,02	1,80	1,84	1,76	1,02
Mortalité (%)	16,60	0	0	16,60	16,60	0	50,00

Si l'adjonction de 20 % de D-glucosamine (lot n° 4), à la viande déjà séchée a une influence pratiquement nulle sur la croissance des sujets d'expérience et sur l'efficacité protéique, il n'en est pas de même quand la viande contient de la D-glucosamine au cours du séchage à 90°C. Non seulement ce traitement influence l'efficacité protéique de la viande, mais encore il la rend toxique. En effet, dans le groupe consommant pour toute source de protides une viande desséchée en présence de 15 % de D-glucosamine (2 % de l'ensemble du régime), la moitié des sujets d'expérience périt. La première mortalité survient au bout de 19 jours. Les rats meurent subitement presque sans perte antérieure de poids. A l'autopsie le foie est macroscopiquement altéré.

Ces accidents sont à rapprocher de ceux notés par Ambrose et coll. ([3]) en distribuant à des rats et à des souris des anhydrohexoses-réductones résultant des réactions entre hexoses et amines au cours de la réaction de Maillard. Il serait également intéressant d'examiner si l'addition d'un simple hexose durant la dessiccation entraînerait les mêmes conséquences.

Quoi qu'il en soit, pendant le chauffage d'une matière protéique, on ne doit pas considérer seulement la destruction ou l'altération de la lysine ou d'autres acides aminés indispensables.

On estime qu'une température de 90°C laisse intacte la lysine. D'autres phénomènes biochimiques peuvent cependant intervenir pour modifier profondément la valeur biologique des protéines. Dans le cas de la viande

et de ses sous-produits, en particulier dans le cas des viandes de moindre qualité riches en élastine et en collagène, cette constatation pose une série de problèmes dont l'importance théorique et pratique ne doit pas échapper.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) R. FERRANDO, Mlle N. HENRY et M. VAIMAN, *Rec. Méd. Vétér.*, 138, 1962, p. 379-385.

(2) R. FERRANDO, Mlle N. HENRY et M. VAIMAN, *Rec. Méd. Vétér.*, 138, 1962, p. 457-461.

(3) R. FERRANDO, Mlle N. HENRY et A. DANGOUMAU, *Rec. Méd. Vétér.*, 138, 1962, p. 787-789.

(4) B. VEISSMAN et K. MEYER, *J. Ann. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1753.

(5) A. M. AMBROSE, D. J. ROBBINS et F. DEEDS, *Proc. Soc. Expt. Biol. and Med.*, 106, 1961, p. 656-659.

(Laboratoire de Nutrition et d'Alimentation de l'École Nationale Vétérinaire d'Alfort, Seine.)

BIOLOGIE. — *Action de la Gelée royale sur le comportement de la Souris.* Note (*) de M. **Philippe Douault**, présentée par M. Robert Courrier.

Chauvin ([1]), en 1959 a fait une revue des différents travaux effectués avec la Gelée royale sur les Mammifères. Jusqu'ici, on n'a pas étudié l'action de cette substance à l'aide des tests classiques et pharmacologiques du comportement.

Il existe en pharmacologie un grand nombre de critères de l'action des drogues sur le comportement et pour le choix de ceux-ci, nous nous sommes référés à la revue générale de Boissier ([2]), en modifiant d'ailleurs plusieurs techniques pour les adapter à nos besoins. Nos modifications seront décrites plus à fond ultérieurement.

Test du cylindre tournant. — Nous avons voulu tout d'abord étudier l'action de la Gelée royale totale sur le *comportement émotionnel* de la Souris. Pour cela, nous avons utilisé un cylindre métallique de notre fabrication, inspiré de l'appareil de Young et Lewis ([3]). La souris, jeûnant depuis 12 h, recevait une solution aqueuse de Gelée administrée par voie orale; le passage dans le cylindre s'effectuait de 1 à 3 h après l'ingestion. La vitesse de rotation était de 30 t/mn et le test durait 3 mn. Aussitôt après, la souris était extraite du cylindre et déposée dans une cage dans laquelle se trouvait de la nourriture; la souris pouvait alors s'alimenter librement et le *temps écoulé entre le dépôt de la souris dans la cage et la prise de la nourriture était considéré* comme le test du degré d'émotion causé par les manipulations. Le problème était donc le suivant : une manipulation inhabituelle et assez brutale, pouvait-elle retarder le moment où la souris « calmée » cherchait à s'alimenter?

Résultats. — A la dose de 30 mg/kg, le test ayant lieu 1 h après l'ingestion, la Gelée royale totale retarde la prise de la nourriture. L'analyse statistique (test F de Snedecor) donne une signification à 99 %, F étant égal à 0,01. A 3 mg/kg, le test ayant lieu 2 h après l'ingestion, nous remarquons également sur 46 souris (souche Swiss albinos), un retard dans la prise de la nourriture. Par contre, à la dose de 0,3 mg/kg, le test ayant lieu 2 h après l'ingestion, nous constatons sur 40 souris des résultats inversés. La Gelée royale incite cette fois les animaux à prendre la nourriture plus rapidement que les témoins. Les résultats sont statistiquement significatifs à 95 %.

Fractions de la Gelée royale. — La Gelée royale dégraissée par l'acétone pure pendant 24 h et débarrassée du solvant a été mise en suspension aqueuse. Celle-ci a été éprouvée dans les mêmes conditions que la Gelée

royale totale. A aucune des doses indiquées ci-dessus, nous n'avons remarqué une action particulière.

La solution acétonique contenant les graisses de la Gelée a été évaporée, ce qui a permis la récupération d'une couche huileuse. Reprise par l'eau tiède et en agitant vigoureusement, elle fournit une suspension suffisamment homogène pour être injectée. A la dose correspondant à 30 mg/kg de Gelée royale totale, les animaux traités prennent plus rapidement la nourriture que les témoins. A la dose correspondant à 3 mg/kg de Gelée royale totale, le test ayant lieu 2 h après l'ingestion, la prise de nourriture par les animaux traités est presque immédiate, les résultats sont significatifs à 99 %.

Test de l'enregistrement de l'activité spontanée. — Nous avons enregistré l'activité spontanée de plusieurs lots de souris durant 12 h consécutives. Notre appareil se composait d'un cylindre enregistreur noirci à la fumée de benzène sur lequel frottaient des styles inscripteurs commandés par des cagettes oscillantes contenant une souris. Ce dispositif a été utilisé par Chauvin et Vilardebo en 1948 [4]. Les animaux pouvaient s'alimenter et s'abreuver normalement. Aussitôt après avoir reçu par voie orale la substance à étudier, les souris étaient déposées dans les cagettes à raison d'une souris par cage. Seules, les parties horizontales correspondant aux périodes de calme étaient considérées. Les nombres se rapportant à chaque courbe étaient comparés et ceci pour chacun des lots traités et témoins. Une analyse statistique de la variance (test F de Snedecor), nous permettait de juger de la valeur des différences obtenues entre les deux lots.

Résultats. — A la dose de 30 mg/kg, il apparaît chez les animaux traités à la Gelée royale totale un début de ralentissement de l'activité. A la dose de 6 mg/kg, l'influence de la Gelée se fait également sentir et d'une façon plus marquée. A 3 mg/kg, la Gelée agit nettement et les résultats sont significatifs à 99 % (avec 1 degré de liberté). A la dose de 0,3 mg/kg, l'effet de ralentissement de l'activité disparaît totalement.

Nous n'avons pas encore étudié l'action des fractions de la Gelée sur l'activité spontanée, ce travail fera l'objet d'une Communication ultérieure.

Discussion. — La Gelée royale totale à certaines doses semble influencer d'une façon marquante le comportement émotionnel de la souris en *réduisant celui-ci*; il facilite la reprise de la nourriture après une brutale et inhabituelle manipulation, mais ce phénomène pourrait s'expliquer aussi par une action apéritive que nous n'avons pu jusqu'ici étudier à part. Les résultats démontrent que c'est bien dans la fraction lipidique de la Gelée qu'est présente la substance active.

La Gelée royale agit également sur l'activité spontanée en la réduisant sensiblement. On pourrait donc à certains égards rapprocher l'action de la Gelée de celle des tranquillisants. Ajoutons toutefois qu'en ce qui concerne

du moins l'activité spontanée, la substance intéressée est très instable et ne se trouve pas présente à la même concentration dans des gelées de différentes provenances.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) R. CHAUVIN, *Produits pharmaceutiques*, 14, nos 5-6-7, 1959.
(2) J. BOISSIER, *Méth. d'Étud. Pharmacol. des Subst. Tranquil. Thérapie*, 13, 1958, p. 1074-1118.
(3) D. YOUNG et A. LEWIS, *J. Pharm. and Experim. Therap.*, 1957, p. 357-360.
(4) R. CHAUVIN et VILARDEBO, *Physiol. Comp. Oecol.*, 1, 1948, p. 76-88.

(*Station de Recherches sur l'Abeille et les Insectes sociaux, Bures-sur-Yvette.*)

BIOLOGIE. — *Modification du cycle mitotique de cellules* in vitro *sous l'effet de l'hydrocortisone.* Note (*) de Mmes **Colette Aujard** et **Édith Chany**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude cinétique de l'incorporation de la thymidine tritiée par cytoautoradiographie, ainsi que la détermination des index mitotiques nous ont permis de mettre en évidence que l'hydrocortisone agit *in vitro* sur la multiplication des cellules cancéreuses de souche KB; la modification essentielle, lorsque les cultures sont peu proliférantes, porte sur la synthèse de DNA, qui s'effectue deux fois plus vite en présence de l'hormone.

Nous avons montré que la cortisone ou ses dérivés ajoutés à des cellules cultivées *in vitro* dans des conditions de croissance défavorable, entraîne une augmentation du rendement de culture [1]. Ces résultats nous ont fait envisager, sans exclure la possibilité d'une survie accrue des cellules, une stimulation de la multiplication cellulaire.

Ceci nous a conduites à rechercher si l'hydrocortisone apporte des modifications dans le cycle mitotique. Nous avons utilisé une suspension de cellules de souche KB de faible concentration afin d'obtenir des cultures peu proliférantes. Deux séries de cultures effectuées sur lamelles en tubes de Leighton (l'une recevant de l'hydrocortisone : 10 μg/ml) sont réparties en trois lots.

Deux servent à la détermination des index mitotiques, l'un d'eux recevant de la colchicine (1 μg/ml; 3 h). On compte un minimum de 2000 cellules par lamelle avec six lamelles pour chaque index.

Le troisième lot sert à la détermination des durées du cycle mitotique et de ses différentes phases par cytoautoradiographie. Chaque tube reçoit de la thymidine tritiée (1 μCi/ml), les lamelles sont prélevées d'heure en heure pendant 30 h, le pourcentage de noyaux marqués est établi en comptant pour chaque lamelle 2 500 cellules environ.

Index mitotiques : Pour les témoins, l'index mitotique exprimé en nombre de mitoses pour 100 cellules est 0,7 alors qu'il atteint 2,1 avec l'hydrocortisone. Cette augmentation peut correspondre, soit à un ralentissement d'une ou plusieurs phases de la mitose, soit à une stimulation du cycle mitotique.

Dans ce dernier cas, le blocage des mitoses en métaphase par la colchicine accentuerait encore la différence entre les index. En présence de colchicine, l'index mitotique augmente nettement dans les cultures témoins (il passe de 0,7 à 1,5) alors qu'il n'augmente pas dans les cultures cortisonées (2,1; 2,0). Dans ce cas, il semble improbable qu'en 3 h aucune mitose nouvelle n'apparaisse. Il faut plutôt envisager que les hormones corticosurrénaliennes s'opposent à l'action de la colchicine, ce qui serait en accord avec les travaux de Harven et coll. [2].

Nous n'avons donc pas obtenu de renseignements complémentaires en utilisant la colchicine. C'est pourquoi, nous avons fait appel à l'autoradiographie.

Cytoautoradiographie : La méthode d'autoradiographie appliquée à des cellules en culture nous permettra par l'observation de l'incorporation en fonction du temps d'un précurseur marqué du DNA de déterminer les durées du cycle mitotique et de ses différentes phases en utilisant, en outre, les index mitotiques précédemment établis.

En effet, on peut considérer que dans une culture de croissance lente, le nombre x de cellules dans une phase donnée pour 100 cellules susceptibles de se diviser est, si cette phase est courte, approximativement égal au rapport de la durée de la phase considérée t à la durée totale T du cycle mitotique,

$$\frac{x}{100} = \frac{t}{T}. \tag{1}$$

L'augmentation du pourcentage de noyaux marqués pendant un temps défini t_A correspond au nombre A de cellules qui sont passées d'un état de présynthèse à un état de synthèse de DNA pendant ce laps de temps.

On peut donc, en appliquant la formule (1), connaître la durée T du cycle mitotique

$$T = 100 \frac{t_A}{A}. \tag{2}$$

Tous les noyaux marqués après un temps de contact très court avec la thymidine tritiée représentent les cellules en phase de synthèse de DNA; soit B/100 le pourcentage de ces cellules marquées. La durée t_B de la phase de synthèse de DNA peut donc être calculée en appliquant la formule (1)

$$t_B = T \frac{B}{100} \tag{3}$$

soit, en remplaçant T par sa valeur,

$$t_B = 100 \frac{t_A}{A} \frac{B}{100} = t_A \frac{B}{A}. \tag{4}$$

La durée de post-synthèse de DNA (phase G_2) correspond au temps qui s'est écoulé jusqu'à l'apparition de la première mitose marquée. Celle-ci, en effet, ne saurait provenir que d'une cellule qui a pu incorporer le traceur au moment où elle achevait sa synthèse de DNA.

La durée de la mitose t_M peut être calculée grâce aux index mitotiques M des cultures en appliquant encore la formule (1),

$$t_M = T \frac{M}{100} = t_A \frac{M}{A}. \tag{5}$$

La durée de présynthèse G_1 est calculée par différence.

Remarquons que la fréquence des cellules dans une phase donnée doit être exprimée par rapport aux cellules effectivement capables de se diviser. Or, il est généralement admis [(3), (4)] que, dans les cultures, un certain nombre de cellules ne participerait pas aux phénomènes de multiplication. On peut représenter la population globale par $K + k = 100$ dans laquelle K est le pourcentage de la population correspondant aux cellules qui se divisent, k correspondant à celui des cellules qui ne se divisent pas. Or, les pourcentages de noyaux marqués et les index mitotiques ne peuvent être établis au microscope que par rapport à 100 cellules de la population globale. Il faudra donc ensuite rapporter ces valeurs expérimentales à 100 cellules aptes à se diviser.

Soit N_e le nombre expérimental de cellules dans une phase donnée par rapport à 100 cellules de la population globale, c'est-à-dire à K cellules se divisant. Soit N le nombre de cellules dans la même phase par rapport à 100 cellules se divisant, on a la relation

$$\frac{N_e}{K} = \frac{N}{100}, \qquad \text{soit} \quad N = N_e \frac{100}{K}$$

et, de même,

$$A = A_e \frac{100}{K}; \qquad B = B_e \frac{100}{K}; \qquad M = M_e \frac{100}{K}.$$

Les équations (2), (4) et (5) deviennent donc :

$$T = t_A \frac{K}{A_e}; \qquad t_B = t_A \frac{B_e}{A_e}; \qquad t_M = \frac{M_e}{A_e}.$$

Résultats. — Pour évaluer les durées du cycle mitotique et de ses différentes phases, il faut donc connaître :

1° *l'augmentation* A_e *du nombre de noyaux marqués pour* 100 *cellules de la population globale pendant un temps défini :* dans notre expérience, les augmentations recherchées durant les dix premières heures sont sensiblement constantes; nous rapportons ici les valeurs de A_e correspondant à 1 h ($t_A = 1$)

$$A_e \text{ (témoin)} = 0{,}9; \qquad A_e \text{ (hydrocortisone)} = 2{,}0;$$

2° *le nombre* B_e *de noyaux marqués pour* 100 *cellules de la population globale dès le début de l'expérience :* afin que le marquage des noyaux soit plus net, nous ne les avons comptés qu'après 1 h de contact avec la thymidine et nous avons soustrait la valeur A_e correspondant à ce temps. On trouve

$$B_e \text{ (témoins)} = 24{,}2; \qquad B_e \text{ (hydrocortisone)} = 24{,}7;$$

3° *les index mitotiques* M_e : ils ont été établis précédemment,

$$M_e \text{ (témoins)} = 0{,}7; \qquad M_e \text{ (hydrocortisone)} = 2{,}1;$$

4° *le temps correspondant à l'apparition de la première mitose marquée :* nous avons trouvé 12 h pour les deux séries;

5° *le pourcentage* K *des cellules pouvant entrer en division par rapport à la population cellulaire globale :* le cycle mitotique s'étant avéré très long, cette valeur n'a pu être obtenue dans les limites de notre expérience (le maximum de noyaux marqués représentant la totalité des cellules capables d'incorporer le traceur n'ayant pu être atteint). Cependant, on voit que K n'intervient pas dans un certain nombre d'équations. Nous pouvons donc établir les durées de trois phases sans connaître K :

a. La durée de la phase de synthèse de DNA [calculée grâce à la formule : $t_B = t_A (B_e/A_e)$] est environ deux fois plus courte avec l'hydrocortisone.

Témoins :	$B_e = 24,2$;	$A_e = 0,9$,	d'où	$t_B = 27$ h;
Hydrocortisone :	$B_e = 24,7$;	$A_e = 2,0$,	d'où	$t_B = 12,3$ h.

b. La durée de la mitose [calculée grâce à la formule $t_M = t_A (M_e/A_e)$] n'est pas modifiée.

Témoins :	$M_e = 0,7$;	$A_e = 0,9$,	d'où	$t_M = 0,8$ h.
Hydrocortisone :	$M_e = 2,1$;	$A_e = 2,0$,	d'où	$t_M = 1,0$ h;

c. La durée de la phase de post-synthèse de DNA (correspondant à l'apparition des premières mitoses marquées) est du même ordre dans les deux séries. Elle est au maximum de 12 h. Elle est peut-être plus courte, car, certaines prophases difficilement décelables, risquent d'échapper à l'investigation.

Pour déterminer les durées du *cycle mitotique* T et de *la phase de présynthèse de DNA* G_1, pour le calcul des quelles Kintervient, il nous faudra donc connaître cette valeur de K.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) C. AUJARD et E. CHANY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 973.
(2) E. HARVEN, *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. Sc., 42, 1956, p. 499-505.
(3) E. BAECKELAND, M. CHEVREMONT et G. LENNES, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 31, nos 5-5, 1962, p. 458-471.
(4) M. A. CH. KUYPER, L. A. SMETS et A. C. M. PIECK, *Exp. Cell. Res.*, 26 (1), 1962, p. 217.

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse,*
16, *avenue Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.*)

BIOLOGIE. — *Mise en évidence, chez des Insectes d'ordres variés, d'éléments neurosécréteurs tritocérébraux.* Note (*) de Mme **Marie Raabe**, présentée par M. Louis Fage.

L'examen du cerveau d'espèces d'ordres variés révèle la présence assez générale d'éléments neurosécréteurs tritotérébraux dont le nombre et l'aspect sont assez variables.

Les centres neurosécréteurs protocérébraux (*pars intercerebralis* et régions latérales) sont connus depuis longtemps et leur rôle endocrine dans le contrôle du développement des Insectes a été démontré. Mais il existe également dans le cerveau un facteur, actif notamment sur les mouvements des pigments, dont la localisation a pu être précisée dans le tritocérébron des Phasmides où des éléments neurosécréteurs ont été mis en évidence [(1), (2), (3)]. Une question se pose donc : les éléments neurosécréteurs tritocérébraux existent-ils uniquement chez les Phasmides, ou sont-ils présents de façon générale chez les Insectes ? La présente étude s'efforce d'y répondre par l'examen de diverses espèces, d'ordres variés, fixées et colorées par les méthodes qui ont donné des résultats positifs sur les Phasmides (fixation prolongée au Helly, coloration à l'azan).

Le tableau I rend compte des résultats positifs obtenus jusqu'à présent.

On note que les cellules neurosécrétrices tritocérébrales sont présentes dans un grand nombre d'ordres, aussi bien chez les larves que chez les adultes des deux sexes. Il a été fréquemment observé toutefois que des individus d'une même espèce, au même stade de leur croissance, diffèrent totalement par l'aspect des cellules neurosécrétrices qui peuvent être vides de sécrétions, ce qui rend leur reconnaissance difficile. Ce fait explique peut-être les résultats négatifs obtenus dans certains cas, notamment chez les Éphéméroptères, les Odonates et les Hyménoptères.

Le nombre, la taille et l'aspect des cellules neurosécrétrices varient beaucoup et ceci parfois au sein d'une même famille. Leur diamètre peut aller de 17 à 45 μ. Le cytoplasme est parfois très abondant, parfois réduit à une mince collerette, les grains de sécrétion étant généralement rassemblés dans ce cas en amas compacts très colorés. Dans d'autres cas ils sont très fins et dispersés dans tout le cytoplasme soit de façon homogène, soit en formations irrégulières. Dans certains cas, enfin, ils sont assez grands, ronds et peu nombreux.

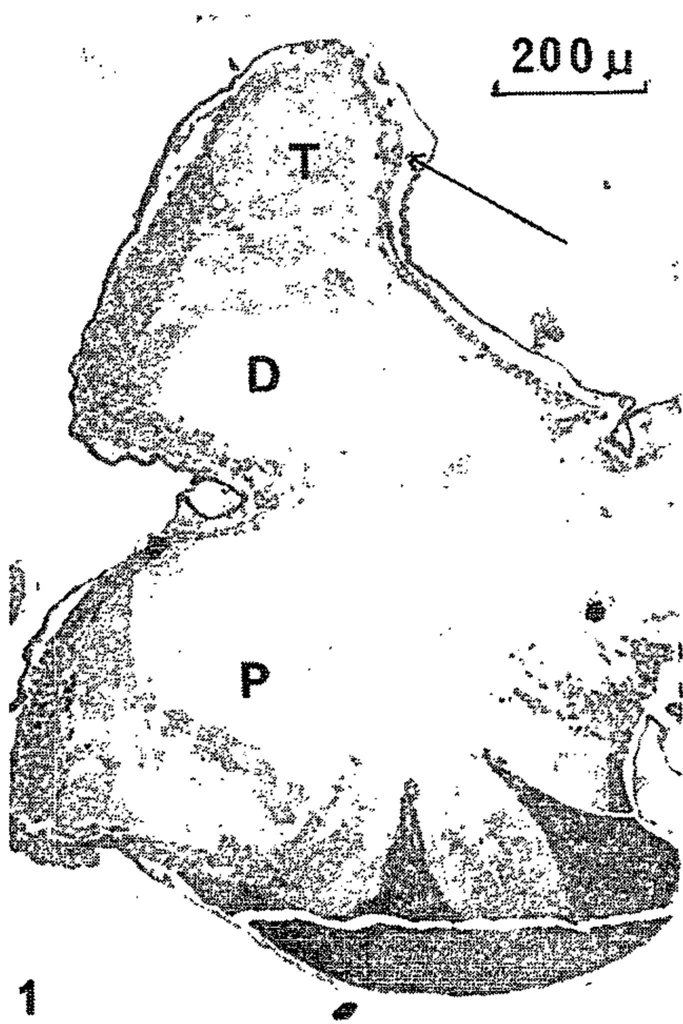
L'aspect des cellules ne semble donc pas avoir une grande signification et ceci se confirme si l'on examine les cellules neurosécrétrices de la *pars intercerebralis* qui présentent une gamme de variations semblable. Les affinités tinctoriales des produits de sécrétion et leur conservation à la fixation semblent, par contre, une façon plus sûre de distinguer entre elles les différentes cellules neurosécrétrices. J'ai pu observer, qu'à l'opposé

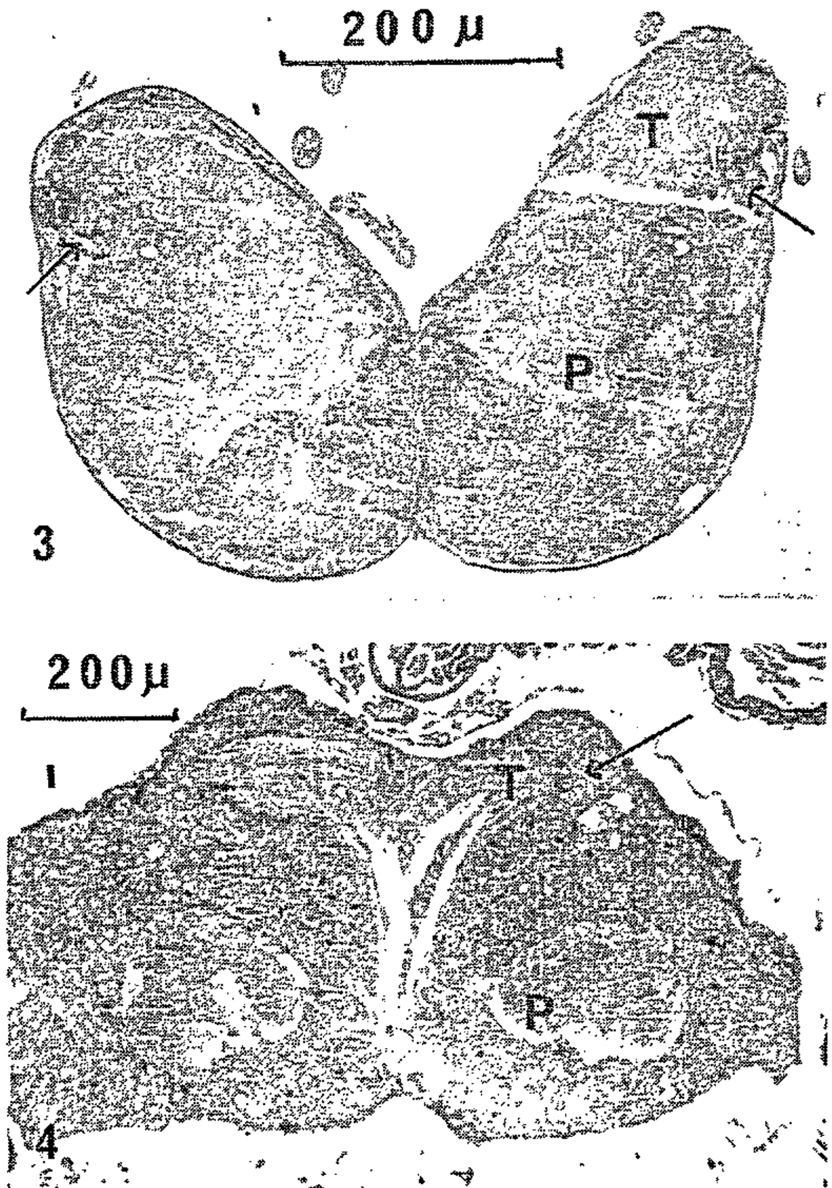
TABLEAU I.

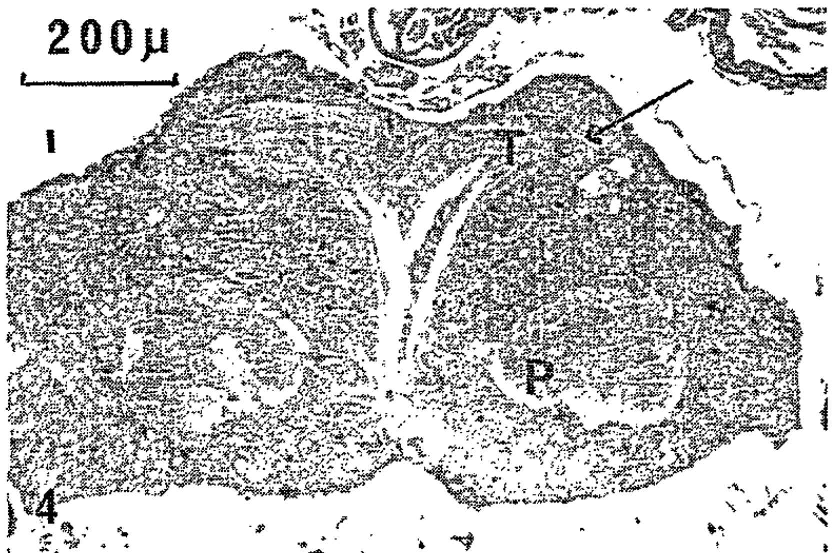
Ordre et espèce.	Stade.	Caractéristiques des cellules. Nombre.	Aspect et position.
DICTYOPTÈRES :			
Periplaneta americana	A	12	Ptes cell. ovalaires, très pauvres en cytop. granulations oblongues, très colorées; 1 cell. dors. ext. ant., 5 moyennes ext. post., 5 vent. int. post.
Rhyparobia maderae	A	3 à 7	Aspect cf.; vent., int., post.
PHASMOPTÈRES :			
Clitumnus extradentatus	A-L	1	Très gde cell., riche en cytop. grains irréguliers; vent., ext., ant.
Carausius morosus	A-L	2 à 6	Ptes cell. ovales, grains ronds espacés; vent., ext., post.
ORTHOPTÈRES :			
Tettigonia viridissima	L	4 à 6	Ptes cell. cf *Periplaneta*; dors., ext., ant.
Locusta migratoria	A	3 à 5	1 très gde cell. riche en cytop. dors., ext., ant., cf. *Clitumnus*, 2 à 4 ptes cell. cf. *Carausius*, dors., ext., post.
DERMAPTÈRES :			
Labidura riparia	A	1	Pte, pauvre en cytop.; dors., int., ant.
COLÉOPTÈRES :			
Melolontha melolontha	L	4	Moy., gros grains ronds rares, 2 cell. dors., ext., ant., 2 cell. vent., ext., ant.
Dytiscus marginalis	A	10 à 20	Cell. moy., grains pts et denses; vent., int., post.
Colymbetes	A	4 à 10	Cell. cf, position cf.
LÉPIDOPTÈRES :			
Galleria mellonella	A	2	Gdes cell. riches en cytop., nbx pts grains serrés; dors., int., ant.
Mamestra brassicæ	L	1	Cell. cf; dors., ext., ant.
Bombyx mori	L	1	Gde cell., grains fins rassemblés en amas, dors., ext., ant.
Antherea pernyi	L	1	Cf.
Saturnia pyri	A	5 à 6	Aspect cf, position dors. et vent., ant. et post., ext.
DIPTÈRES :			
Calliphora erythrocephala	A	3	Gdes cell. riches en cytop., grains fins serrés; dors., ant.
HÉTÉROPTÈRES :			
Pyrrhocoris apterus	A-L	3	Cell. gdes ou moy., grains fins denses; dors., ant.
Dysdercus fasciatus	A-L	4 à 6	Cf.; post., dors et vent.

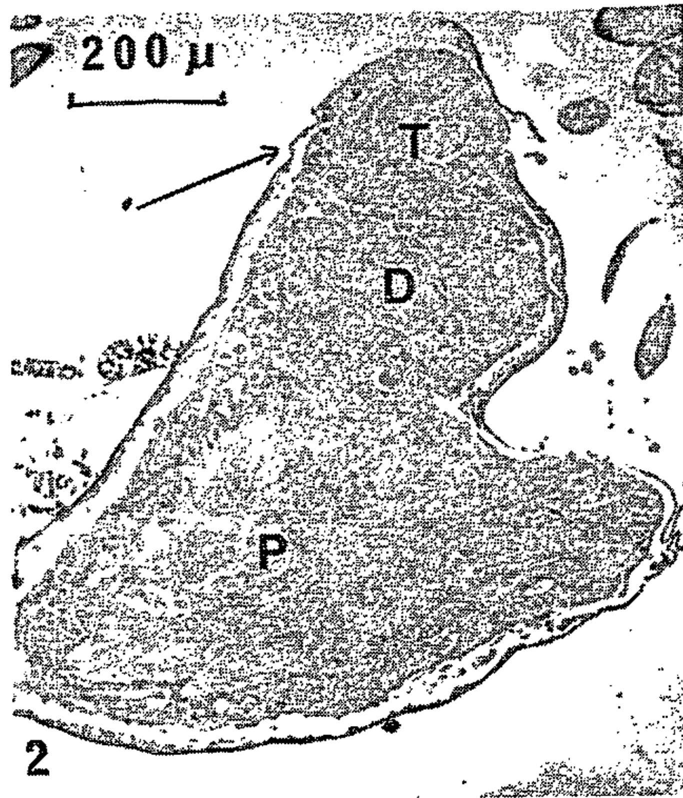
Le nombre de cellules est donné pour chaque lobe tritocérébral.
A, adulte; L, larve.

PLANCHE I.









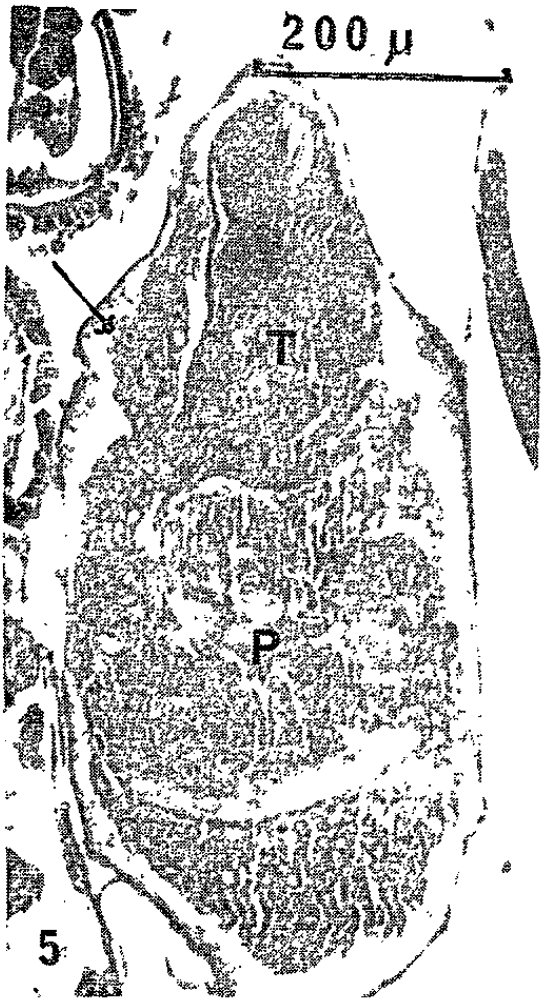


PLANCHE II.





20 µ





EXPLICATION DES PLANCHES.

PLANCHE I.

Vues d'ensemble du cerveau d'Insectes d'ordres variés montrant la position des cellules neurosécrétrices tritocérébrales (désignées par les flèches). D, deutocérébron; P, protocérébron; T, tritocérébron. 1, *Periplaneta americana* (Dictyoptère); 2, *Dytiscus marginalis* (Coléoptère); 3, *Mamestra brassicæ* (Lépidoptère); 4, *Calliphora erythrocephala* (Diptère), *Dysdercus fasciatus* (Hétéroptère).

PLANCHE II.

Vues de détail des éléments neurosécréteurs dont l'aspect peut être assez différent. 1, *Rhyparobia maderæ* (Dictyoptère); 2, *Locustra migratoria* (Orthoptère); 3, *Colymbetes fuscus* (Coléoptère); 4, *Bombyx mori* (Lépidoptère).

des produits de sécrétion de la *pars intercerebralis*, et comme cela avait été montré précédemment chez les Phasmides, les produits de sécrétion tritocérébraux ne sont pas conservés par une fixation au milieu de Bouin et ne semblent pas se colorer par la fuchsine paraldéhyde. Il est possible qu'ils correspondent de façon générale au principe tritocérébral mis en évidence chez les Phasmides.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) DUPONT-RAABE, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 950.

(2) DUPONT-RAABE, *Ann. Biol.*, 32, nos 7-8, 1956, p. 247-280.

(3) DUPONT-RAABE, *Zweites Intern. Symp. Neurosekretion*, Springer-Verlag, 1957, p. 85-90.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

BIOLOGIE. — *Modification de la faune entomologique en cage de Faraday.* Note (*) de M. **Jean Lepointe**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Peu d'auteurs, jusqu'à présent, se sont intéressés à l'influence des facteurs électriques et de l'ionisation atmosphérique sur la biologie des Insectes. On sait cependant que l'ionisation de l'air n'est pas sans influence sur la ponte de *Myzus persicæ* [(1), (2)].

Au cours de nos études sur la faune des résineux, nous avons essayé l'action de la cage de Faraday, connectée ou non au sol.

Nous avons planté :

1° sous la cage, un couple de *Juniperus communis* ♂ et ♀ en contact l'un avec l'autre;

2° à l'extérieur, un couple témoin ♂ et ♀ analogue au précédent; enfin, un genévrier ♀ mort a pu être comparé au genévrier ♀ de la cage après la mort de ce dernier.

Méthode d'observation. — Les examens horaires quotidiens effectués au sélecteur étaient au nombre de 5 sous la cage et de 5 sur les témoins entre 11 h et 16 h, période la plus fréquemment perturbée. Nous notions la température et l'hygrométrie au moment et au niveau des prélèvements ainsi qu'au sol.

Pour apprécier les variations d'électricité atmosphériques, nous avons noté la manifestation du tonnerre ainsi que les périodes d'audition de parasites à la radio.

Le genévrier témoin mort de grande taille a été examiné à sa base puis à mi-hauteur.

Les observations précédentes naturelles ou expérimentales avaient lieu, la cage de Faraday étant connectée au sol. Nous avons procédé à des *déconnections temporaires* (prises retirées du sol) pour comparer les courbes fauniques obtenues dans cette condition expérimentale nouvelle avec les courbes avant et après la reconnection, et avec celles des témoins. Quatre expériences de déconnection ont eu lieu : deux fois les 3 et 11 juin 1963. La cage déconnectée un samedi soir était reconnectée les mardi ou mercredi suivants à 13 h, des prélèvements ayant lieu entre temps; le 17 juin, la cage déconnectée l'avant-veille était reconnectée le soir même du lundi, jour d'observation.

Enfin, le 14 juin, la cage a été déconnectée et reconnectée en début et fin d'après-midi : ceci pour apprécier la rapidité éventuelle des réactions de la faune.

Résultats généraux. — Les observations ont eu lieu durant 19 jours : au total 177 prélèvements dont 89 sous cage de Faraday et 88 dans les témoins malgré les interruptions accidentelles dues à des orages.

1863 Arthropodes ont été récoltés pour 3 764 g de feuillage, soit une densité générale moyenne de 50 % environ. Au point de vue faunistique, notons l'énorme dominance d'un Oribatide encore indéterminé (1585 captures). Les autres Arthropodes dont nous parlerons plus loin sont représentés par 278 individus.

Nous avions déjà constaté la présence parfois fort abondante d'un Oribatide sur *Juniperus*, tant dans le Lot qu'à Marseille, au cours de l'automne 1962.

Au laboratoire, il est fort sensible à l'électrisation statique par les techniques déjà employées ([3]) : il se charge facilement d'électricité, une quantité appréciable de poussières et de menus débris se fixant alors à son tégument.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

1° Cage de Faraday connectée :

1232 Arthropodes pour 1773 g = 69,5 % pour 100 g.

Témoins :

286 Arthropodes pour 1297 g = 23,3 »

2° Cage de Faraday déconnectée :

187 Arthropodes pour 357 g = 50,7 »

Témoins :

158 Arthropodes pour 337 g = 46,8 »

La moyenne des prises sous cage de Faraday connectée est le triple de celle du témoin.

Les reconnections en début d'après-midi les 5 et 12 juin 1963, ainsi que la déconnection aux mêmes heures le 14 juin, montrent que l'effet de ces opérations sur la faune est *rapide.*

Nous n'avons jamais constaté une chute faunique à 0 *sous la cage de Faraday connectée*; il n'en va pas de même dans les témoins où le fait s'est observé 11 fois en 88 prélèvements : ces chutes à 0 concordant avec les coups de tonnerre ou l'existence de parasites radio, toutes conditions thermohygrométriques étant le plus souvent comparables entre témoin et plantes sous cage.

Les genévriers témoins, surtout le mort, sont susceptibles de densités fauniques très élevées (17 juin 1963) mais les nombres les plus élevés (jusqu'à 257 % pour une prise) se voient le plus fréquemment sous cage de Faraday.

Les expériences *d'arrosage* (30 mai) et *d'ombre artificielle* (8 juin 1963) nous donnent dans les deux cas des courbes de variation fauniques très régulières qu'on peut attendre d'un végétal « xérophile » ([3]), dans les arbres sous cage malgré le temps perturbé. Il n'en va pas de même dans les témoins à courbes irrégulières et chutes fauniques à 0. Le rôle perturbateur de l'électricité atmosphérique est ici fort net.

Les Arthropodes autres que les Oribates atteignent le total de 278; 143 capturés sous cage et 135 dans les témoins. Ces nombres, faibles par rapport à ceux des Oribates, appellent quelques précisions.

Certains groupes zoologiques semblent réellement indifférents à l'action de l'électricité atmosphérique. Les *Araignées* nous fournissent 27 captures sous cage et 26 dans les témoins (il ne s'agit pas de sujets très jeunes).

Certains spécimens peu nombreux d'autres groupes se rencontrent exclusivement *sous cage connectée*. C'est le cas des Fourmis (y compris deux *Ponera*) et des Chenilles de Lépidoptères (une exception sur témoin). Les Homoptères, surtout Aphides ainsi que les Psoques sont 4 à 5 fois plus nombreux sous cage.

Les autres groupes assez bien représentés comme les Coléoptères ne montrent pas de différences de répartition aussi marquées : 32 Coléoptères sous cage contre 23 dans les témoins.

Conclusions. — Les faits observés mettent en lumière l'action perturbatrice indiscutable de l'électricité atmosphérique dans les variations fauniques des Oribatides sur *Juniperus communis*. Ces faits conduisent à admettre la vraisemblance d'une action analogue pour d'autres espèces entomologiques. Les conditions restent à préciser suivant ces espèces et les essences botaniques. Mais d'ores et déjà, nos observations nous permettent d'interpréter certaines anomalies écologiques des *Juniperus communis* et *J. oxycedrus*.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) E. HAINE, *Forschungsberichte Lander N. Westfal.*, n° 974, 1961, p. 66.

(2) H. L. KÖNIG et E. HAINE, *Z. Angew. Physik*, 13, 1961, p. 478-480.

(3) J. LEPOINTE, (sous presse).

RADIOBIOLOGIE. — *Comportement du Scorpion saharien* Androctonus amoreuxi (*Aud. et Sav.*) *après exposition à des doses importantes de rayonnement* γ, *et troubles consécutifs à cette irradiation.* Note (*) de MM. **Pierre Niaussat, Max Vachon, Claude Grenot** et **Franklin Pierre**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Après une irradiation γ importante (50 000 à 90 000 r) l'évolution, relativement longue, de la « maladie des rayons » chez le Scorpion *Androctonus amoreuxi* confirme la radiorésistance élevée de cette espèce. Cela permet, en outre, de constater : des modifications du comportement par atteinte des centres neuromoteurs et sensoriels, une accélération du rythme cardio-vasculaire et une diminution du poids du corps.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions fait état de la haute résistance du Scorpion *Androctonus amoreuxi* aux radiations γ : Nous avions constaté que la DL_{50}-30 jours pouvait être évaluée pour cette espèce aux alentours de 90 000 r. Il était donc logique d'envisager l'étude de son comportement au cours de sa survie et de noter divers aspects physiopathologiques de la « maladie des rayons » de cet Arthropode. Nous rapportons l'évolution pondérale et les variations du rythme des pulsations du sinus cardio-vasculaire après irradiation, remettant à plus tard les résultats des variations du métabolisme respiratoire dont l'étude est en cours.

A. Comportement. — Lorsque les doses administrées sont peu importantes par rapport à la DL_{50}-30 jours, c'est-à-dire généralement inférieures à 20 000 r, les premiers symptômes enregistrés au cours des deux ou trois jours qui suivent l'irradiation se traduisent par une *excitabilité* nettement plus importante que celle observée chez le témoin. On sait que le Scorpion est particulièrement sensible à toute vibration, en particulier à celles de l'atmosphère, et que ces vibrations sont perçues grâce aux soies sensorielles ou trichobotries. Cette hyperesthésie se manifeste à la moindre vibration; elle s'atténue avec le temps et est remplacée par une apathie qui dure plusieurs semaines. La survie est ensuite observée et l'animal, en un ou deux mois, redevient normal. Il reprend alors un comportement voisin de celui des témoins.

Pour les *doses « moyennes »* (de 50 000 à 90 000 r), le Scorpion manifeste également le plus souvent un état d'hyperesthésie caractérisé par les mouvements consécutifs aux stimulus habituels (souffle, chocs, etc.). Il finit par prendre une curieuse position, qui semble caractéristique. C'est une sorte de contracture dissymétrique conduisant l'animal à se placer sur l'un ou l'autre côté : L'animal s'appuie sur l'une des pinces-mâchoires, rejetant l'autre en arrière. Le post-abdomen est souvent en extension et les pattes, ainsi que le corps parfois, sont agités de tremblements et mouvements

spasmodiques (*fig.* 1). La mort survient sans que cesse ce comportement. Dans le cas de survie, cet état disparaît rapidement.

Pour être complet nous mentionnerons que pour les doses supérieures à 100 000 r, une apathie totale se manifeste immédiatement après l'irradiation; cette apathie est définitive, la mort survenant rapidement.

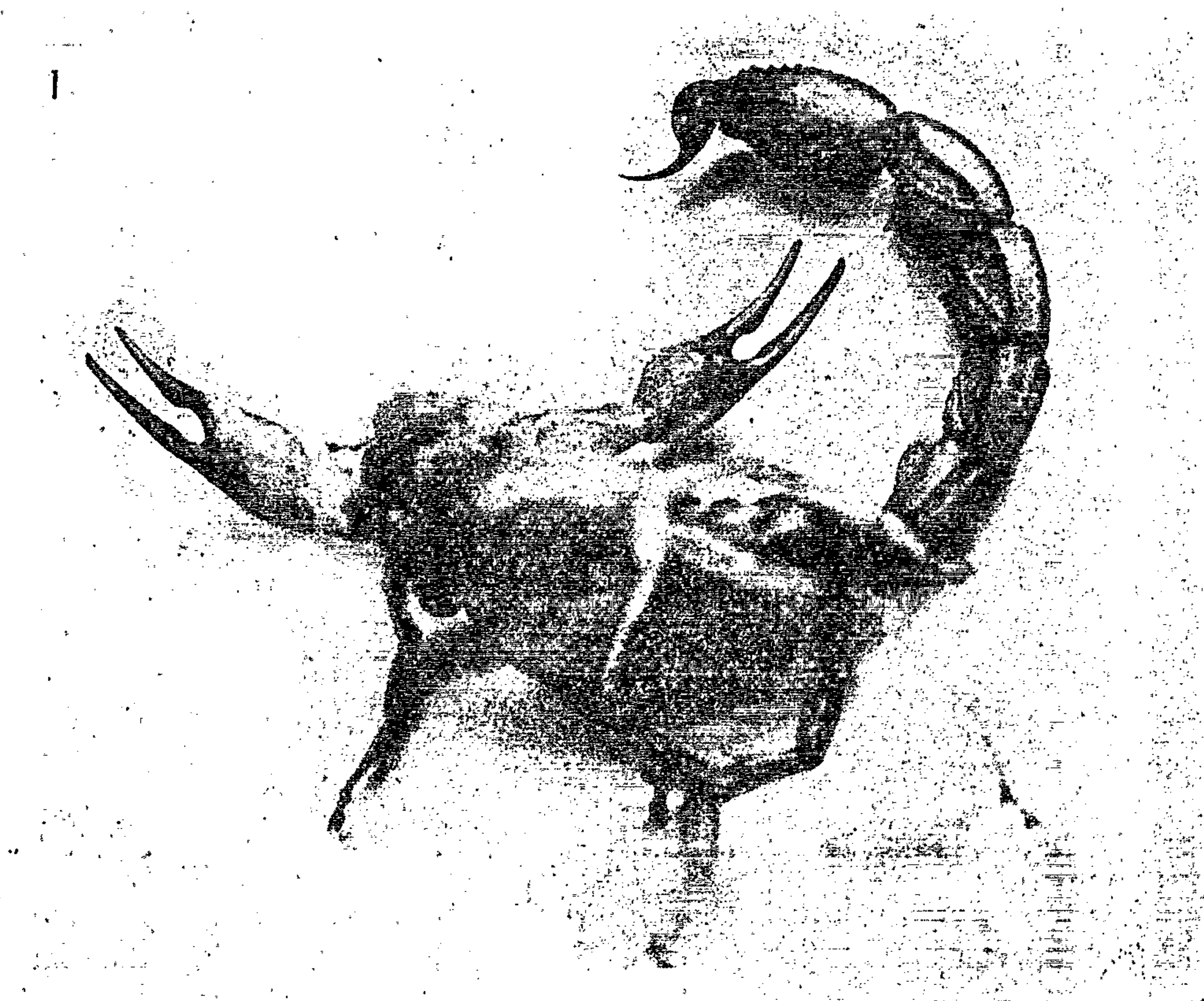


Fig. 1. — Convulsion du Scorpion *Androctonus amoreuxi* après irradiation γ à forte dose.

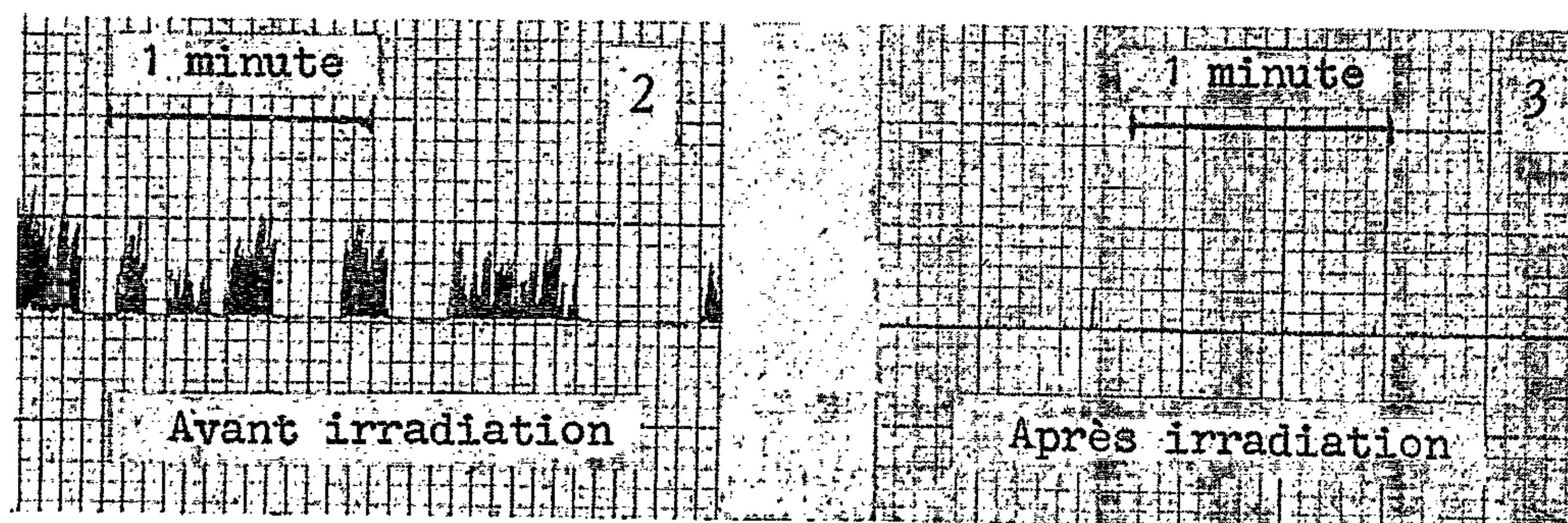


Fig. 2 et 3. — Bruits provoqués par les mouvements du Scorpion *Androctonus amoreuxi* avant (*fig.* 2) et après (*fig.* 3) irradiation.

Pour mieux objectiver ces phénomènes, nous avons enregistré, avant et après irradiation, la fréquence et l'amplitude des bruits produits par les mouvements spontanés d'un *Androctonus amoreuxi* ♀, placé en chambre sourde ([2]). L'enregistrement dure plusieurs heures consécutives, au moment de la plus grande activité de ce Scorpion (la nuit). Après amplification électronique de ces bruits, il est aisé de constater chez l'animal normal une activité motrice importante (moyenne sur 1 h : deux déplacements importants par minute). Après irradiation γ ($\#$ 55 000 r), l'enregistrement, à la même période nocturne, ne montre plus que de très rares pointes de faibles amplitudes. Ceci illustre bien la gravité des troubles neuromoteurs provoqués par ces irradiations (*fig.* 2 et 3).

B. Évolution pondérale. — Les scorpions irradiés perdent progressivement et régulièrement du poids alors que les témoins en prennent. Les différences (D_1, D_2, D_3) du poids moyen des témoins (P) et des poids moyens successifs des scorpions irradiés (P_1, P_2, P_3) notés à différentes dates de leur survie (T_1, T_2, T_3) augmentent régulièrement en fonction du temps. La progression $D_1 < D_2 < D_3$ met en évidence cette perte de poids régulière des Scorpions irradiés par rapport aux témoins, et permet de penser que cette perte de poids est sans doute corrélative aux désordres métaboliques s'installant après l'irradiation, et n'est pas le résultat fortuit de mauvaises conditions d'élevage en laboratoire.

C. Rythme cardio-vasculaire. — 1. *Sujets d'expérience.* — 1° un lot à irradier de 10 sujets adultes, de poids compris entre 6,905 et 11,625 g, capturés dans la région de Reggan vers la fin de l'été 1961 ; 2° un lot témoin de 10 sujets, mêmes caractéristiques (poids compris entre 7,372 et 11,367 g). Conditions de milieu strictement identiques pour les deux lots.

2. *Irradiation.* — Durée approximative : 18 h, soit au total : 140 000 r en rayonnement γ (4 juillet 1962) (température d'ambiance $\#$ 21°C environ).

3. *Observation du rythme cardiaque.* — Le rythme cardiaque est perçu de la façon suivante : L'animal à observer est placé dans un cristallisoir de 100 ml. Dès qu'il s'immobilise, une goutte d'eau est déposée sur le tégument dans la région dorsale, au niveau de la membrane des segments 2-3. Le cristallisoir est recouvert d'une boîte de Pétri, puis placé sous la loupe binoculaire. Par réflexion de la lumière sur la goutte d'eau, les pulsations deviennent ainsi perceptibles et il est aisé d'en noter le nombre par minute. Les 10 scorpions de chaque lots sont examinés tous les 2 ou 3 jours (température d'ambiance $\#$ 21°C environ).

4. *Remarques.* — La manipulation de l'animal provoque, sans aucun doute, une augmentation passagère du rythme des pulsations cardiaques due à l'agression que représente pour l'animal toute expérimentation. Cette augmentation est notée par l'observateur (toujours le même) qui

effectue l'observation. Il est donc nécessaire d'attendre un certain temps, après la mise en place du Scorpion, pour enregistrer les pulsations.

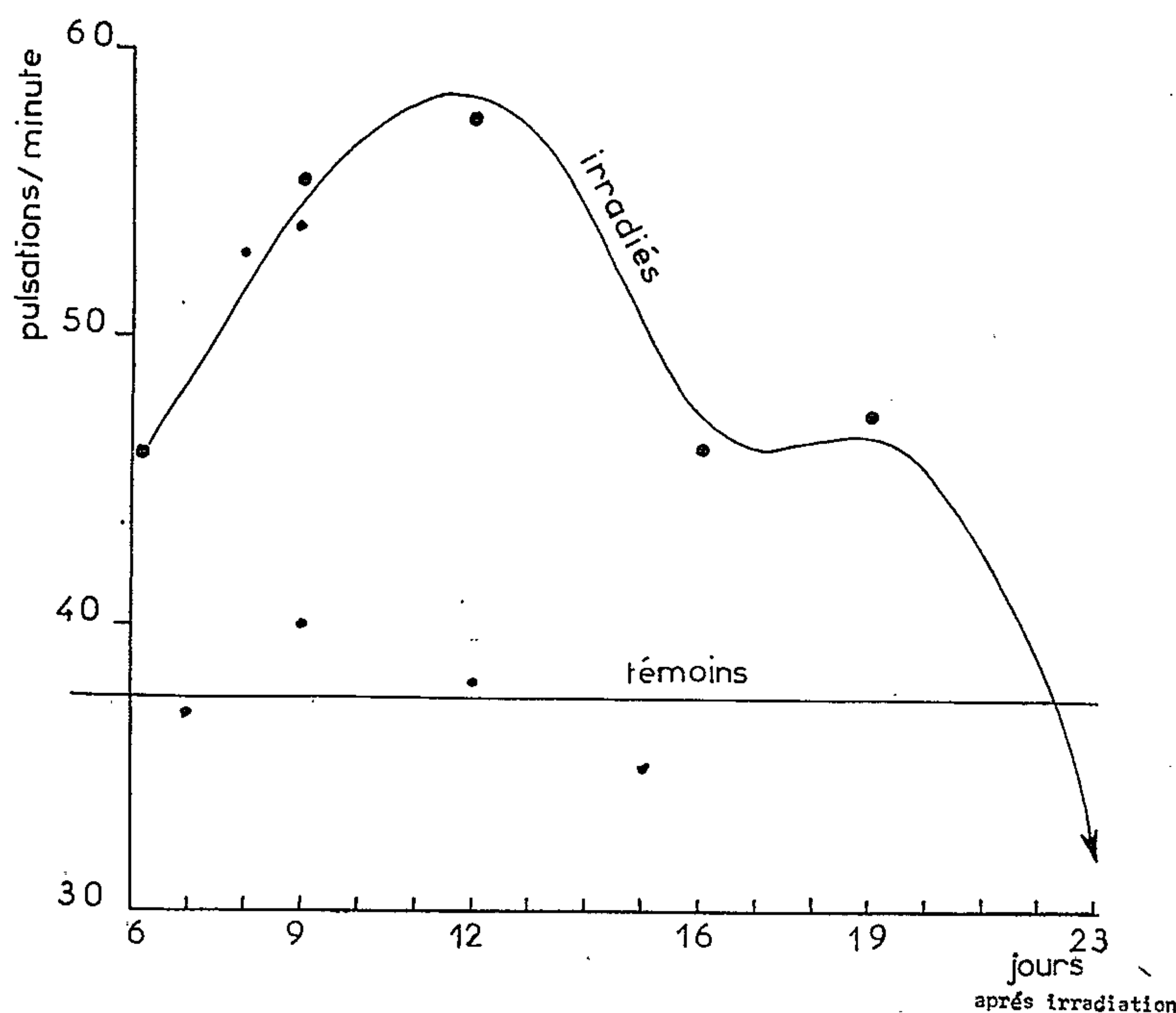


Fig. 4. — Variations du rythme des pulsations du sinus cardio-vasculaire des scorpions irradiés et témoins.

6. Résultats. — *Rythme moyen dans le lot témoin* (calculé sur 10 exemplaires du 6 au 24 juillet 1962). — Les 10 exemplaires nous ont donné respectivement les valeurs suivantes : 37, 45, 40, 38, 33, 35, 41, 32, 40 et 34 pulsations/mn, soit en moyenne de 37,5 pulsations/mn par scorpion.

Rythme moyen dans le lot irradié (*Ibid.*). — Le rythme moyen dans le lot irradié est de 44, 53, 53, 54, 49, 47 et 47 pour les scorpions nos 1, 2, 4, 5, 6, 8 et 10; les nos 3, 7, 9 n'ayant pas survécu. La moyenne est ici nettement plus élevée puisqu'elle atteint 50,4 pulsations/mn alors que dans le lot témoin celle-ci n'est que de 37,5 pulsations/mn, les poids étant en moyenne, en début d'expérience, très comparables (lot irradié : 9,599; lot témoin : 9,728).

Le test de Student, pratiqué entre ces deux séries de résultats, donne $t = 6{,}67$, $P < 0{,}001$. Cette évolution est mise en évidence dans la figure 4.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4290.

(2) M. R. G. Busnel, Directeur du Laboratoire de Physiologie acoustique du C. N. R. S. (Jouy-en-Josas) nous a permis de réaliser cette expérimentation.

(*Laboratoire d'Études sur les Arthropodes irradiés, Muséum, 57, rue Cuvier, Paris*
et *Centre de Recherches sur les Zones arides et Division de Biologie générale et Écologie du C.R.S.S.A.*).

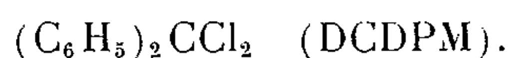
PHYTOCHIMIE. — *Sur un mode de différenciation des dihydroxy-4.5 et 4.7 coumarines dans les mélanges obtenus au cours des condensations thermiques de polyphénols avec les esters maloniques.* Note (*) de Mme **Colette Deschamps-Vallet**, présentée par M. Roger Heim.

Les dihydroxy-4.5 coumarines conduisent en présence d'α, α'-dichlorodiphénylméthane à des combinaisons stables avec un rendement pratiquement quantitatif. Dans les mêmes conditions, les dérivés 4.7 dihydroxylés ne réagissent pas. Grâce à cette propriété remarquable, il est possible de différencier et de doser les deux isomères dihydroxylés formés simultanément au cours d'une condensation thermique.

En appliquant à la résorcine la méthode dite de condensation thermique des malonates et des phénols, mise au point par C. Mentzer et G. Urbain (1), on constate parfois la formation de dihydroxy-4.5 coumarines (II), à côté de la dihydroxy-4.7 coumarine (I) attendue.

Pour différencier ces deux isomères, nous ne disposions jusqu'ici que de la coloration bleu intense développée par le dérivé (II) avec une solution de chlorure ferrique, la coumarine (I) étant sans action. Cette méthode d'analyse qualitative est imparfaite, car l'obtention de la coloration bleue, outre son manque de spécificité, laisse le choix entre deux hypothèses : l'isomère (II) peut être seul ou mélangé avec (I).

Nous avons alors eu l'idée de bloquer les deux fonctions hydroxyles du dérivé (II) sous forme d'une combinaison avec l'α, α'-dichlorodiphénylméthane :



$$(C_6H_5)_2CCl_2 \quad (DCDPM).$$

Jurd emploie ce réactif pour masquer les deux groupements phénoliques vicinaux du noyau aromatique de la quercétine, afin de réaliser des alkylations sélectives sur les autres hydroxyles (2). Malgré la nature différente des 2-OH, l'un énolique, l'autre phénolique, de la dihydroxy-4.5 coumarine (II) et également leur position particulière en β l'un par rapport à l'autre (ceux de la quercétine étant en ortho ou α), quelques minutes de chauffage avec le DCDPM conduisent à un dérivé parfaitement cristallisé (III). Son insolubilité dans beaucoup de solvants organiques explique le rendement quasi quantitatif de la combinaison, et rend son extraction immédiate. Ce réactif, employé sur les produits bruts de la condensation thermique, permet d'en déterminer le bilan.

Nous avons pu ainsi établir avec certitude que la nature R du malonate d'éthyle mis en jeu joue un rôle déterminant dans l'activation préférentielle des hydrogènes α ou γ de la résorcine.

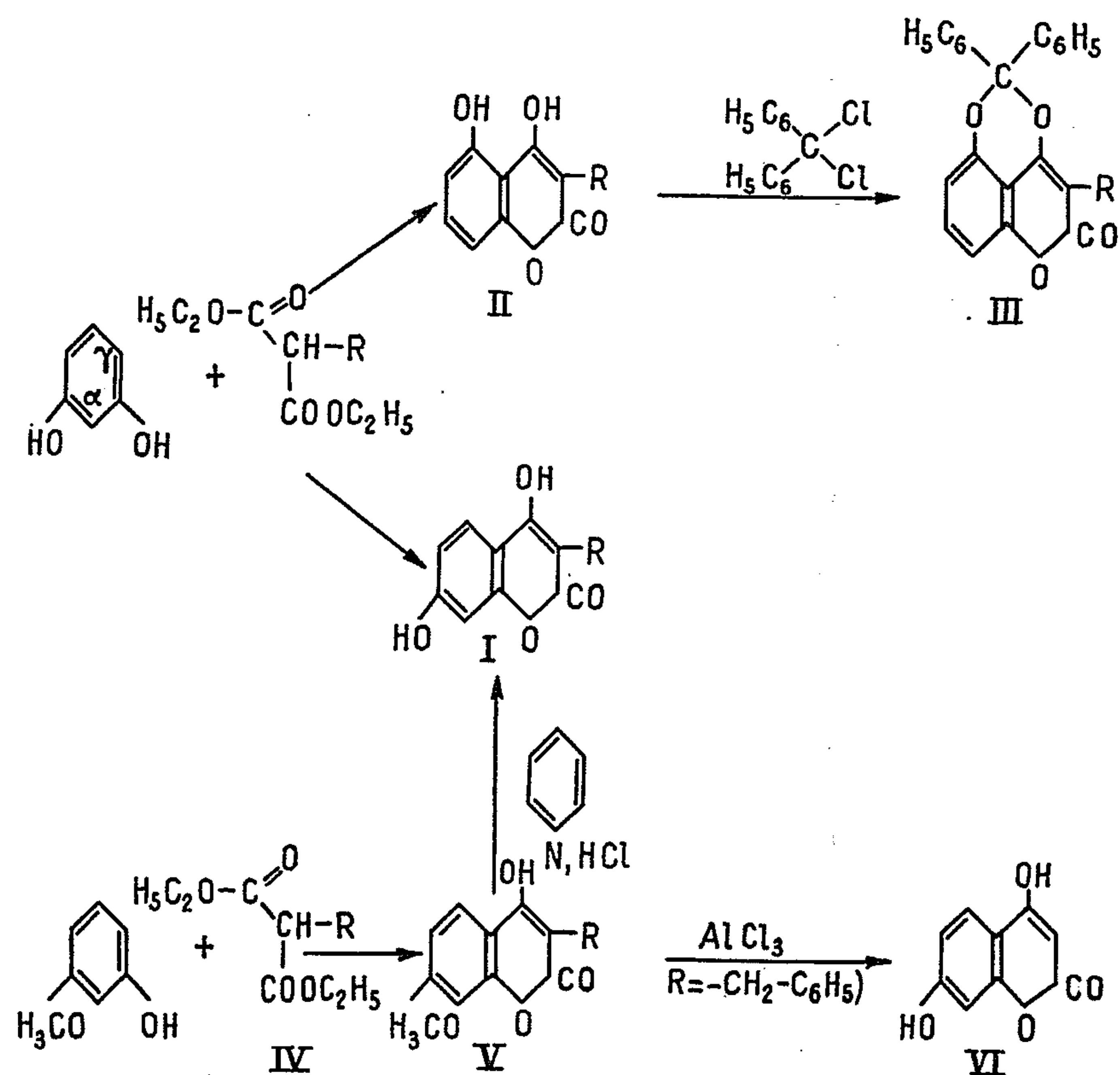
Ainsi, lorsque R est un radical benzyle, l'isomère (II) représente 88 % du produit brut de la condensation. Ce résultat est en accord avec celui de Ziegler et de Trivedi [(3), (4)]. La preuve étant faite que la benzyl-3 dihydroxy-4.7 coumarine (I) ($R = -CH_2-C_6H_5$) ne peut être obtenue

à partir de la résorcine, nous l'avons synthétisée par une voie indirecte, faisant appel au méthoxy-3 phénol. Ce dernier, condensé avec l'ester (IV), ($R = -CH_2-C_6H_5$) conduit à une substance (V) que le chlorure d'aluminium transforme par débenzylation en (VI). La déméthylation de (V) permet la synthèse de (I) ($R = CH_2-C_6H_5$), non décrit dans la littérature.

En ce qui concerne la condensation du phénylmalonate d'éthyle, une modification du mode opératoire de la réaction a permis d'isoler 56 % de la combinaison (III) ($R = -C_6H_5$) et 40 % de (I) ($R = C_6H_5$) dont les propriétés correspondent à celles obtenues par déméthylation de la coumarine (V) correspondante. Le méthylmalonate [5] et le phénylthiomalonate d'éthyle [6] ne conduisent qu'au dérivé (I) ($R = -CH_3$ et $R = -S-C_6H_5$).

Notons, pour terminer, qu'en partant de telles combinaisons avec le dichlorodiphénylméthane, il ne nous a pas été possible, jusqu'ici, de régénérer les dihydroxy-4.5 coumarines, même en procédant à une hydrolyse acide très énergique. Cette stabilité remarquable est probablement liée à la forme hexagonale de l'hétérocycle dans lequel les angles de valence des deux atomes d'oxygène correspondent à une tension moins forte que dans les cycles pentagonaux faciles à scinder, décrits par Jurd [2].

Cette technique ne peut donc pas servir à protéger ces groupements OH en 4.5, en vue de réactions ultérieures. Par contre, elle demeure un test quantitatif excellent pour résoudre des problèmes d'isomérie à la suite



de condensations avec certains polyphénols ayant au moins deux groupements OH en position 1 et 3, et deux sommets libres en 2 et 4.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Benzyl-3 diphénylméthylènedioxy-4.5 coumarine* $C_{29}H_{20}O_4$ (III) ($R = —CH_2—C_6H_5$) : Après 2 h 30 mn de chauffage à 265°, sous atmosphère d'azote, de 0,05 mol de résorcine et 0,05 mol de benzylmalonate d'éthyle, extraction par le bicarbonate de sodium à 5 %, puis acidification, on sépare la coumarine brute (Rt 60 %). Celle-ci, après avoir été séchée, est mélangée avec un léger excès de dichlorodiphénylméthane et portée 5 mn à 210°. Un dégagement de HCl se produit à partir de 160°. Le résidu refroidi est repris par la quantité minimale d'acétone. L'addition ultérieure de méthanol fait précipiter le dérivé. Rdt 88 %. F 213°. Analyse : calculé %, C 80,54; H 4,66; trouvé %, C 80,69; H 4,80. Spectre ultraviolet : maximums à 215 et 298 mμ; minimum à 258 mμ; infrarouge : disparition de la bande OH, nouvelles bandes étheroxyde à 1250 et 940 cm^{-1}.

Benzyl-3 dihydroxy-4.7 coumarine $C_{16}H_{12}O_4$ (I) ($R = CH_2—C_6H_5$) : La méthoxy-7 hydroxy-4 benzyl-3 coumarine obtenue par condensation thermique du méthoxy-3 phénol au lieu de résorcine (Rdt 65 %), F 227° (inconnu litt.) est traitée 30 mn à 190° par le chlorhydrate de pyridine anhydre. Après isolement, le produit est recristallisé dans le mélange alcool/acétate d'éthyle. F 225° (inconnu litt.). Dérivé acétylé, F 167°. Analyse du dérivé acétylé : $C_{20}H_{16}O_6$, calculé %, C 68,18; H 4,58; trouvé %, C 68,11; H 4,66.

Diphénylméthylène dioxy-4.5 phényl-3 coumarine $C_{28}H_{18}O_4$ (III) ($R = C_6H_5$) : Une solution acétonique du produit brut de condensation entre la résorcine et le phénylmalonate d'éthyle est chauffée au reflux pendant 3 h en présence de DCDPM. Après refroidissement, le dérivé très insoluble est filtré. Rdt 56 %. F 225°. Analyse : calculé %, C 80,37; H 4,34; trouvé %, C 80,55; H 4,49. Spectre ultraviolet : maximums à 215 et 298 mμ; minimum à 258 mμ.

Dihydroxy-4.7 phényl-3 coumarine $C_{15}H_{11}O_4$ (I) ($R = C_6H_5$) : Celle-ci est obtenue après concentration de la solution acétonique précédente. Elle est identique à un échantillon préparé par déméthylation de l'hydroxy-4 méthoxy-7 phényl-3 coumarine. F 282° [litt. 284-285° (5), (7)]. Analyse : calculé %, C 70,86; H 3,96; trouvé %, C 70,60; H 4,14. Spectre ultraviolet : maximums à 215 et 318 mμ; minimum à 265 mμ. Dérivé acétylé, F 184°. Analyse : calculé %, C 67,45; H 4,17; trouvé %, C 67,32; H 4,28.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) C. MENTZER et G. URBAIN, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1943, p. 404.
(2) L. JURD, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 872.
(3) E. ZIEGLER, H. JUNEK et E. NOLKEN, *Monatsh.*, 90, 1959, p. 206.
(4) R. N. TRIVEDI, *Current Science*, 54, 1961.
(5) P. VERCIER, *Thèse*, Lyon, 1951.
(6) A. LEFEUVRE et C. MENTZER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2611.
(7) J. BOYD et A. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 174.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire naturelle,*
63, *rue Buffon, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification de la saccharase de* B. subtilis *Marburg à la lévane-sucrase de* B. subtilis *var.* nigra. Note (*) de Mme **Édith Jozon-Toulouse** et M. **Raymond Dedonder**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

B. subtilis Marburg (A), cultivé en milieu liquide avec saccharose ne forme pas de lévanes au contraire de *B. subtilis* var. *nigra* (B). Le saccharase inductible formée par A en présence de ce sucre est cependant identique par toutes ses propriétés à la lévane-sucrase de B, mais A en produit 15 fois moins. A ne forme pas d'autre enzyme agissant sur le saccharose.

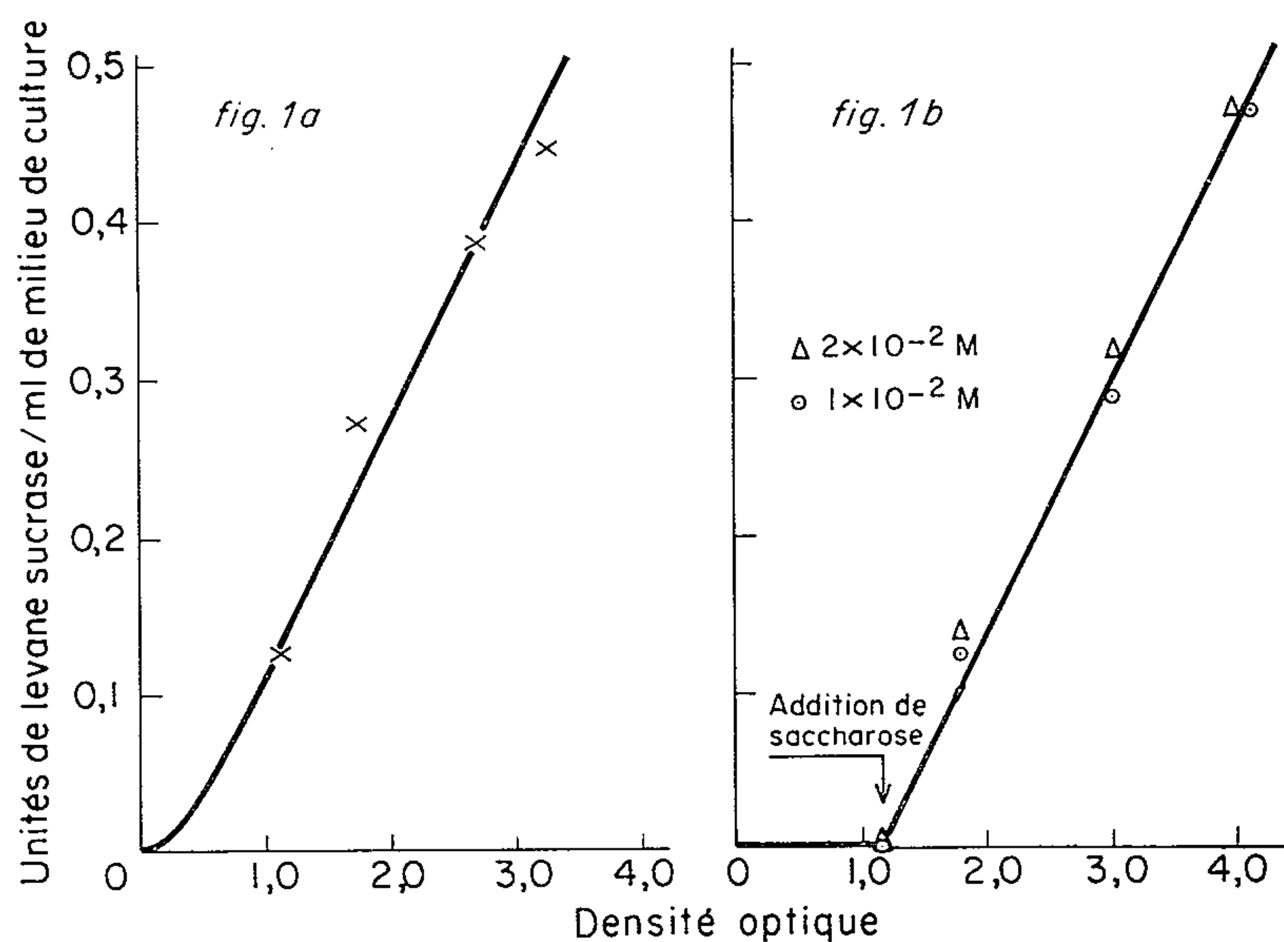
La souche de *Bacillus subtilis* var. *nigra* (B), B. S. 5, dérivée de B. G. 2 F 1 ([1]) que nous avons utilisée pour étudier la saccharose → lévane β-fructofuranosyl transférase ou lévane-sucrase (L. S.), lorsqu'elle est cultivée sur saccharose, synthétise cette enzyme et la libère dans le milieu [([2]), ([3])]. Les lévanes sont formés dans le milieu à partir du saccharose. De nombreuses souches de *B. subtilis*, parmi lesquelles les souches dérivées de *B. subtilis* Marburg, sont capables de pousser sur saccharose sans former de lévanes dans le milieu, dans des conditions normales. Il était intéressant de rechercher si cette différence de comportement était due à une différence dans la structure des enzymes, ou à d'autres facteurs, tels que la quantité d'enzyme produite ou la capacité d'excrétion.

La souche B. M. 2 (A) ([4]) utilisée dans ce travail est une souche Marburg, type sauvage, obtenue par transformation vers la prototrophie de la souche 168. Elle est cultivée sur milieu minéral additionné de Am_2SO_4, $2,5.10^{-2}$ M, de $Fe_2(SO_4)_3$, 5.10^{-4} M, et de saccharose, 6 g pour 100 ml. La formation de l'activité saccharasique est suivie au cours de la culture par la même technique que la formation de L. S. dans notre souche par dosage du glucose libéré à partir du saccharose et exprimée dans les mêmes unités (U. L. S.) ([2]). On observe ainsi la formation d'une activité saccharasique avec un taux différentiel de synthèse maximal de 0,12 à 0,16 (exprimé en unités de lévane-sucrase formée par millilitre de culture pour un accroissement de D. O. bactérienne de 1,0 mesurée à 650 mμ, $d = 1$). Le même taux est obtenu quand les bactéries sont cultivées sur saccharose seul, ou sur glycérol avec addition de saccharose inducteur aux concentrations de 1 ou 2.10^{-2} M (*fig.* 1 *a* et 1 *b*). Le taux différentiel de synthèse maximal obtenu avec B dans les mêmes conditions est de 1,8 à 2,0, soit environ 15 fois plus.

La différence dans le dosage n'est pas due à une crypticité. En effet, le même résultat est obtenu, que le dosage soit fait avec les microbes frais, avec les microbes toluénisés ou avec une quantité correspondante de poudre acétonique, ou d'extrait obtenu par broyage sonique. Cet extrait sonique produit des lévanes à partir du saccharose. La souche A produit

donc une lévane-sucrase, ce qui est conforme aux premiers travaux d'Hestrin ([5]) et à ceux de Fuchs ([6]). Cette enzyme est-elle identique à celle de B et la souche A ne produit-elle qu'une enzyme active sur le saccharose ?

L'enzyme de la souche Marburg est préparée de la façon suivante : Les microbes provenant d'une culture sur saccharose 6 % avec $Fe_2(SO_4)_3$ 5.10^{-4} M sont récoltés à une D. O. de 5,0. Après lavage, la suspension est traitée par broyage sonique au « raythéon » à raison de 10 g de pâte fraîche dans 50 ml de tampon phosphate 0,01 M, pH 6,5 pendant 20 mn. Après élimination des débris cellulaires par centrifugation, l'extrait est fractionné par Am_2SO_4. La fraction qui précipite entre 70 et 100 % de



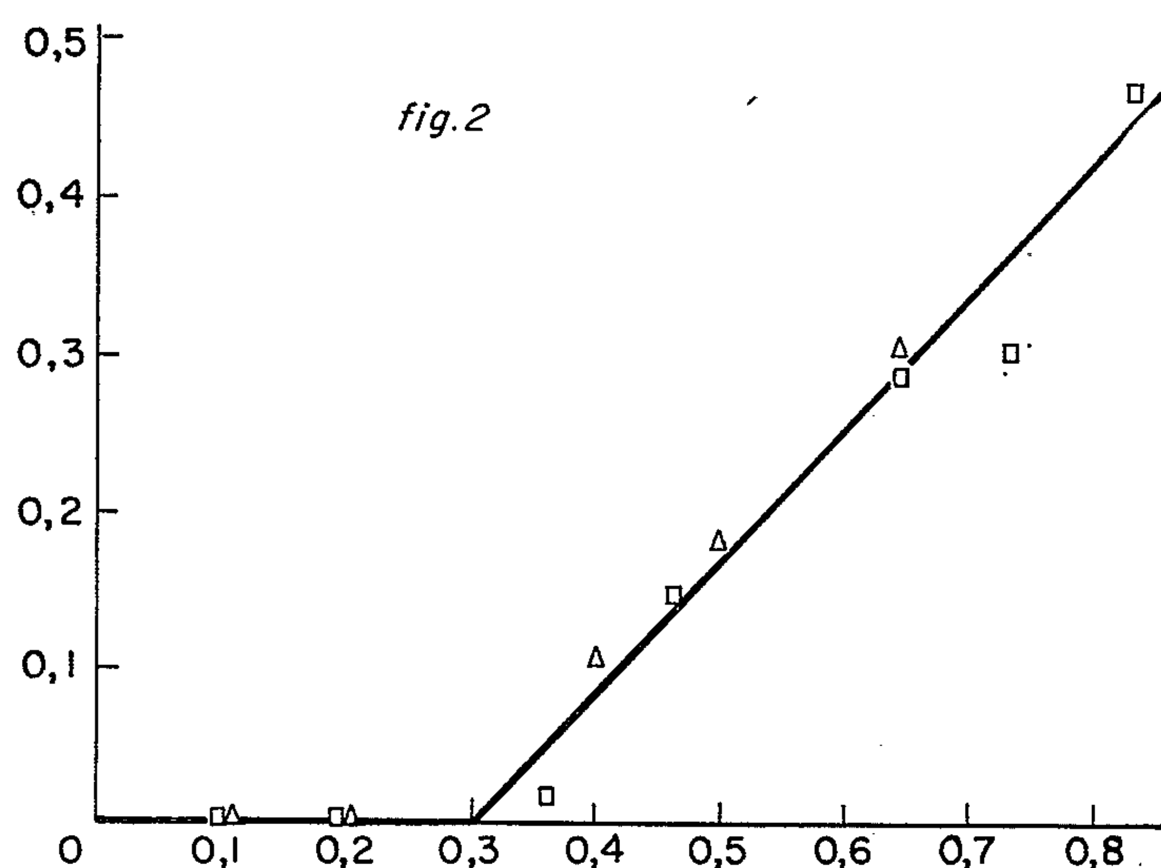
saturation, d'activité spécifique (unités L. S./mg d'azote) 9,5, est conservée; les acides nucléiques sont éliminés par addition de 1/10 du volume de $MgCl_2$ 0,25 M. Après centrifugation le surnageant est passé sur colonne d'hydroxylapatite, et l'élution faite par une solution tampon phosphate pH 6,0 dont la concentration varie de 0,1 à 2 M. Les fractions éluées sont analysées pour la présence d'activité saccharasique. On obtient deux fractions actives, l'une entre 0,25 et 0,5 M et l'autre entre 0,5 et 0,8 M. Mais une nouvelle chromatographie de la première fraction montre qu'elle est composée d'une protéine inactive qui est éluée entre 0,25 et 0,5 M et d'une fraction active qui sort entre 0,5 et 0,8 M. Les deux fractions actives ont des propriétés identiques. La préparation enzymatique ainsi obtenue, d'activité spécifique 27, se révèle être identique à la L. S. de la souche B :

1° Elle forme des lévanes à partir du saccharose dans les mêmes conditions que les préparations de L. S.

La constante d'affinité vis-à-vis du saccharose est égale à $5{,}4 . 10^{-2}$ M ($5 . 10^{-2}$ M pour la préparation purifiée de L. S. de la souche B).

2° Elle est activée de la même manière par l'addition de lévane de faible poids moléculaire agissant comme initiateur. La constante d'affinité vis-à-vis du lévane initiateur est de 0,25 à $0{,}3 . 10^{-2}$ M (0,3 à $0{,}5 . 10^{-2}$ M pour la préparation purifiée de L. S. de la souche B) ([2]).

3° Par la méthode d'Ouchterlony ([7]), elle donne avec un antisérum obtenu à partir de préparations de L. S. B partiellement purifiées, plusieurs lignes de précipitation mais une seule ligne avec un sérum anti-L. S. B obtenu à partir d'une préparation d'enzyme pure ([8]). Cette ligne croise avec la ligne de précipitation L. S. B-anti-L. S. B.



4° Le point d'équivalence ([9]) a été déterminé dans une expérience où des quantités croissantes d'antigène sont ajoutées à une quantité constante de sérum, par la mesure de l'activité résiduelle dans le surnageant, après centrifugation du précipité antigène-anticorps. Il est le même pour les enzymes des deux souches (*fig.* 2).

D'autre part, en analysant directement un extrait brut sur une colonne d'hydroxylapatite, ou de diéthylaminoéthyl cellulose, nous n'avons pas pu trouver d'activité saccharasique indépendante de la fraction L. S. Nous n'avons pas, par ailleurs, mis en évidence d'activité saccharose-phosphorylase, ni sur l'extrait frais, ni en utilisant une poudre sèche de microbes.

Fractions.	Extrait sonique.	Am_2SO_4 (% de saturation). 0-40.	40-65.	65-70.	70-100.	Après précipitation des acides nucléiques.	Éluat hydroxylapatite.
Activité spécifique (ULS/mg d'azote) ...	0,99	0,21	1,2	1,1	9,5	9,5	27
Activité totale (ULS)	195	–	–	–	75	40	9,5
Rendement (%)	100	–	–	–	39	20	5

Ainsi l'enzyme formée par la souche Marburg (A) est une lévane-sucrase identique à la lévane-sucrase de *B. subtilis* var. *nigra* (B). La différence essentielle porte sur la quantité d'enzyme produite, le taux différentiel de synthèse étant 15 fois plus faible pour cette souche.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) Collection de Mlle B. Delaporte, S. P. C. N., Paris.

(2) R. DEDONDER et C. PEAUD-LENOEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 483.

(3) R. DEDONDER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1745.

(4) Collection de M. C. Anagnostopoulos, Laboratoire de Génétique, Gif-sur-Yvette.

(5) S. HESTRIN, S. AVINERI-SHAPIRO et M. ASCHNER, *Biochem. J.*, 37, 1943, p. 450.

(6) A. FUCHS, *Thèse* (*On the synthesis and breakdown of levans by bacteria*, Waltam Ed., Delft, 1959).

(7) O. OUCHTERLONY, *Acta Path. Microbiol. Scand.*, 32, 1953, p. 23.

(8) Y. JOYEUX et R. DEDONDER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2880.

(9) Y. JOYEUX et R. DEDONDER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 608.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Catabolisme du glucose dans le carpophore d'Agaricus campestris.* Note (*) de M. **Pierre Le Roux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les lamelles et le plectenchyme du champignon de couche *Agaricus campestris* émettent beaucoup plus de CO_2 radioactif à partir du glucose-1-^{14}C qu'à partir du glucose-6-^{14}C. Les activités glucose-6-phosphate déshydrogénase et gluconate-6-phosphate déshydrogénase ont été mises en évidence dans ces tissus.

Une étude précédente du métabolisme des acides organiques dans les carpophores d'*Agaricus campestris* (1) nous a permis de constater que le cycle tricarboxylique fonctionne faiblement. D. Rast (2) estime que le cycle de Krebs est fonctionnel dans le plectenchyme, mais qu'une autre voie, probablement le cycle pentose-phosphate, ne doit pas être exclue, spécialement si le glucose n'est pas fourni.

Pour étudier le fonctionnement de la voie des pentoses nous avons utilisé la méthode de Bloom et Stetten (3) faisant appel au glucose marqué (glucose-1-^{14}C et glucose-6-^{14}C), puis nous avons déterminé les activités de la glucose-6-phosphate déshydrogénase et de la gluconate-6-phosphate déshydrogénase dans les lamelles et le plectenchyme du carpophore.

Dans les expériences faisant intervenir le glucose marqué, chaque fiole contient 10 ml de liquide (10 μM de glucose-1-^{14}C ou 6-^{14}C représentant une activité de 2,5 μCi; tampon phosphate M/15 pH 6) et 2 g de lamelles isolées ou de rondelles de plectenchyme. L'aération du milieu est assurée par barbotage d'air dépourvu de CO_2. Le débit (5,25 l/h) est contrôlé dans chaque circuit par un débitmètre. Le CO_2 respiré est recueilli dans deux barboteurs en série contenant de la soude 20 %. Une partie aliquote est prélevée pour le comptage au compteur à scintillation liquide Tracerbab.

Les activités glucose-6-phosphate déshydrogénase et gluconate-6-phosphate déshydrogénase sont déterminées en mesurant l'absorption à 340 mμ du $TPNH_2$ formé.

Au temps zéro on apporte 0,1 ml d'extrait acellulaire obtenu après broyage de 2 g de tissu frais dans 4 ml de solution (tris 0,2 M, pH 7,6; EDTA 10^{-3} M; chlorhydrate de cystéine 5.10^{-2} M), filtration sur mousseline et centrifugation à 2 000 g.

La figure 1 montre, pour des lamelles au stade « cup », la radioactivité cumulée du CO_2 dégagé en fonction du temps. On voit que le rapport C_6/C_1 est très nettement inférieur à l'unité.

Les rondelles de plectenchyme donnent des courbes de même allure, mais la radioactivité du CO_2 est plus faible, conséquence d'une intensité respiratoire moindre.

....

La glucose-6-phosphate déshydrogénase et la gluconate-6-phosphate déshydrogénase des tissus du carpophore nécessitent la présence de TPN. Le DPN ne peut remplacer le TPN (*fig.* 2).

La glucose-6-phosphate déshydrogénase des carpophores d'*Agaricus campestris* est inhibée par le parachloromercuribenzoate 10^{-4} M et l'inhibi-

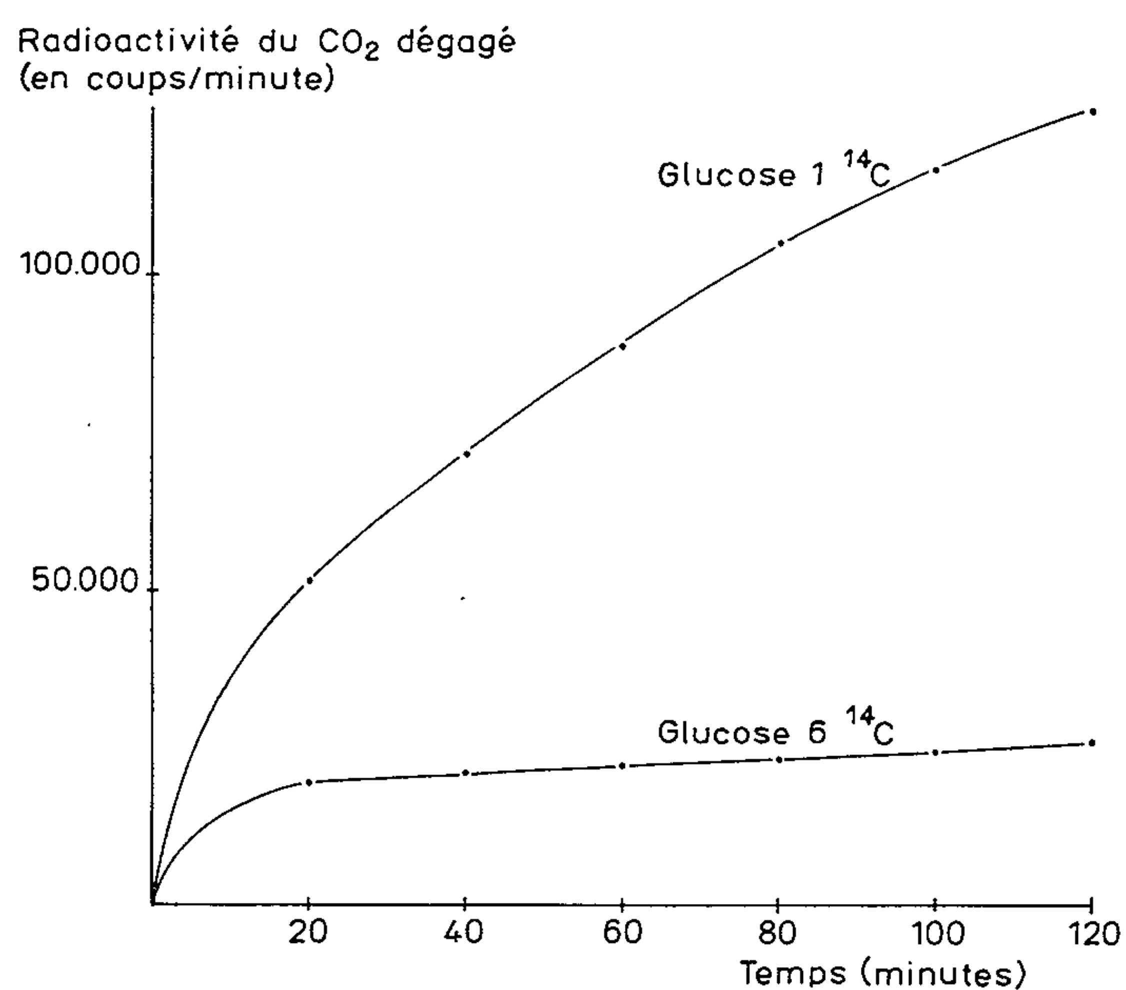


Fig. 1. — Lamelles au stade « cup ».
Radioactivité cumulée du CO_2 dégagé en fonction du temps.

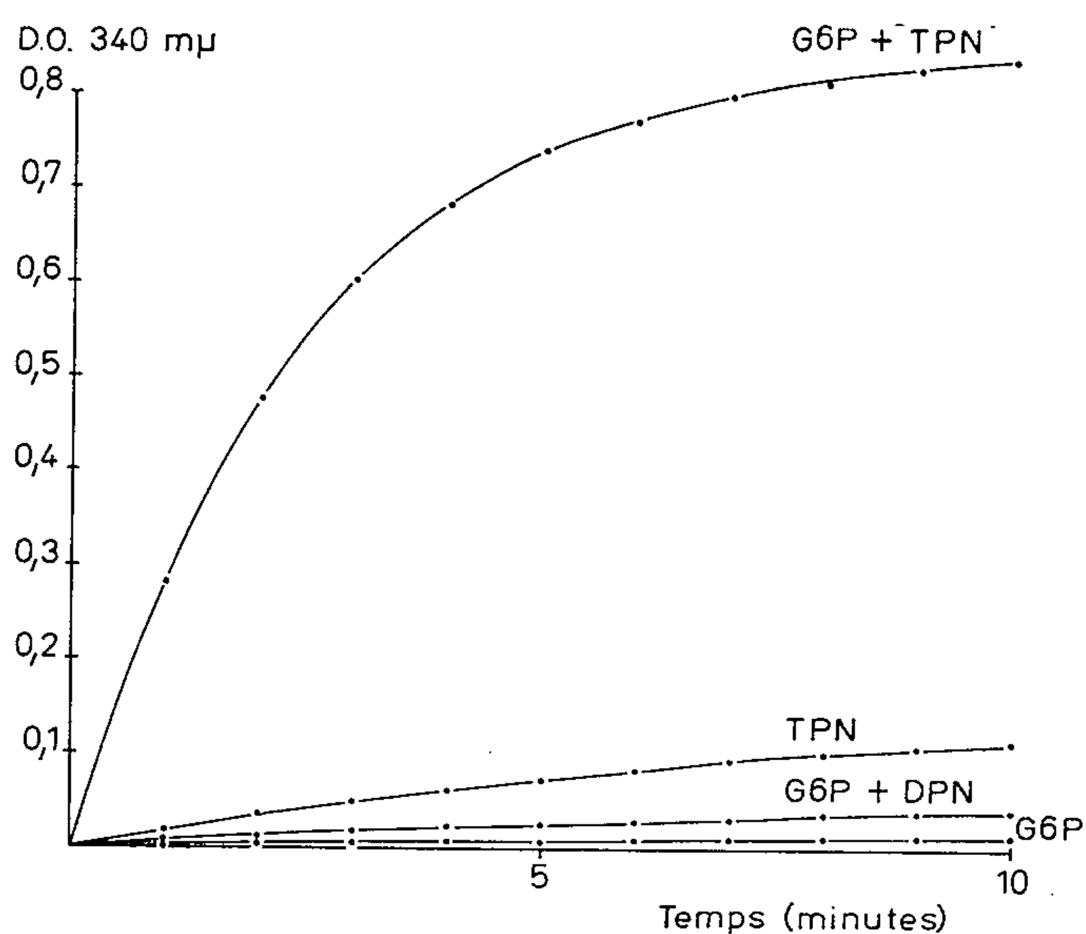


Fig. 2. — Glucose-6-phosphate déshydrogénase des lamelles d'*Agaricus campestris* au stade « cup ». Concentration des différents corps dans la cuve : G-6-P, 5 μM; tampon tris pH 7,6, 200 μM; TPN ou DPN, 0,5 μM-0,1 ml d'extrait acellulaire (0,15 mg N protéique); volume total, 2,6 ml; température, 22°C.

tion est levée par la cystéine 10^{-2} M. Cette enzyme contient donc des groupements sulfhydryles —SH. Elle semble identique à la glucose-6-phosphate déshydrogénase des feuilles et plantules de Tabac (4), mais toutefois différente de celle du foie de Rat dont l'inhibition par le PCMB n'est pas levée par la cystéine (5).

En conclusion on peut dire que le catabolisme du glucose dans les carpophores d'*Agaricus campestris* se fait essentiellement suivant la voie des pentoses phosphates.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) P. Le Roux, *Ann. Physiol. Veg.*, 4, nº 2, 1962, p. 149-160.
(2) D. Rast, *Ber. Schw. Bot. Gesellschaft*, 71, 1961, p. 209-301.
(3) B. Bloom et D. Stetten, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5446.
(4) R. A. Clayton, *Arch. Biochem. Biophys.*, 79, 1959, p. 111-123.
(5) G. E. Glock et P. Mc Lean, *Biochem. J.*, 55, 1959, p. 400-408.

(Station centrale de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.)

BACTÉRIOLOGIE. — *Quelques remarques sur les bactériocines produites par les microbes Gram-positifs.* Note (*) de M. **Yves Hamon** et Mme **Yvonne Péron**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les bactériocines élaborées par les microbes Gram-positifs d'individualisent par : 1° leur spectre d'activité qui ne concerne que des bactéries Gram-positives et qui s'étend à des espèces très éloignées de l'espèce antibiotique; 2° leur nature protéinique ou polypeptidique; 3° les perturbations rapides qu'elles exercent sur la physiologie de la membrane cytoplasmique bactérienne; 4° la fréquence de leur action sur la bactérie productrice.

La plupart de nos connaissances sur les bactériocines proviennent des recherches sur les bactériocines qu'élaborent les bactéries Gram-négatives (nous les désignerons dans le texte sous la forme abrégée b-cines g^-), en particulier des colicines, pyocines et pesticines. Au contraire, à l'exception des mégacines [1], les bactériocines synthétisées par les bactéries Gram-positives (ou b-cines g^+) ont été peu étudiées [staphylococcines (Fredericq, 1946), tuberculocines (Mora et Eisenstark, 1958), monocines (Sword et Pickett, 1961)], voire simplement mentionnées [faecines (Kjems, 1955), cérécines (Mac Cloy, 1951)]. C'est pourquoi nous avons entrepris l'examen des bactériocines produites par 20 souches de *Micrococcus pyogenes* (staphylococcines), 25 de *Listeria monocytogenes* (monocines) et 8 de *Bacillus cereus* (cérécines). Les résultats de nos études, ainsi que ceux d'Ivanovics [1] relatifs aux mégacines nous permettent de dégager pour les b-cines g^+ quelques-unes de leurs propriétés générales qui les différencient des b-cines g^- :

a. les b-cines g^+ ne sont pas actives sur les bactéries Gram-négatives et *vice versa :* en effet, nos cultures bactériocinogènes de *M. pyogenes*, *L. monocytogenes* et *B. cereus* n'agissent sur aucune des cultures révélatrices des b-cines g^- actuellement connues. Inversement, nous n'avons habituellement pas constaté d'inhibition spécifique de nos souches révélatrices de b-cine g^+ par les diverses b-cines g^- des 14 familles actuellement individualisées;

b. le spectre d'activité des b-cines g^+ n'est pas limité, comme celui des b-cines g^-, aux cultures de l'espèce productrice ou aux espèces et genres voisins. En effet, de nombreuses staphylococcines et monocines exercent leur activité sur des bactéries appartenant à des *espèces dont la position taxonomique est très éloignée de celle de l'espèce productrice :* les *Listeria*, les *Bacillus* et *Corynebacterium diphtheriæ* sont fréquemment sensibles aux staphylococcines; de même *M. pyogenes* et certains *Bacillus* (*B. megaterium*, *B. subtilis*, *B. cereus*) sont souvent sensibles aux monocines; nous avons démontré que ce sont les bactériocines contenues dans les cultures de *L. monocytogenes* qui sont responsables de ces actions antibiotiques : en effet, tout agent physique (chauffage à 50°C) ou biolo-

gique (anticorps neutralisant spécifique) capable d'inhiber les monocines de ces cultures fait disparaître l'activité antibiotique de ces préparations à l'égard des *Bacillus* et de *M. pyogenes*. Nos résultats rejoignent ceux d'Ivanovics [1] qui a signalé l'action d'une mégacine sur certains microcoques chromogènes de l'air. La non-spécificité taxonomique relative des b-cines g^+ constitue donc l'une de leurs caractéristiques [2]; elle révèle, pour ces antibiotiques, une communauté fréquente de récepteurs parmi les bactéries Gram-positives d'espèce et de morphologie (bacilles, cocci) très variées, alors que les récepteurs des b-cines g^- ne sont pas distribuées en dehors de l'espèce productrice ou des espèces et genres voisins;

c. les b-cines g^+ ont généralement une nature protéinique ou polypeptidique [[4], [5]], alors que les b-cines g^- sont constituées de glucido-lipidoprotéines : les colicines thermostables K et V s'identifieraient même, selon Goebel et coll. [[7], [8]], à la glucido-lipido-protéine de l'antigène O des bactéries productrices respectives (*E. coli* K 235 et K 357). Puisque les b-cines g^- telles que celle de Nüske [9] sont habituellement des glucido-lipido-protéines thermolabiles, il est possible que la glucido-lipido-protéine (ou simplement la protéine) des colicines K et V soient synthétisées dans le cytoplasme bactérien puis se combinent secondairement à l'antigène O de la bactérie productrice;

d. les b-cines g^+ résistent plus souvent aux enzymes protéolytiques (trypsine, α-chymotrypsine, pepsine) que les b-cines g^-; cette résistance ne peut être attribuée uniquement à la fréquence des bactéries protéolytiques parmi les espèces Gram-positives : en effet, les monocines ne sont pas sensibles aux enzymes protéolytiques alors que *Listeria monocytogenes* ne liquéfie ni la gélatine ni le sérum coagulé;

e. les b-cines g^+ exercent une action destructrice rapide sur la membrane cytoplasmique bactérienne : le traitement des protoplastes de *B. megaterium* par diverses mégacines provoque, en effet, le passage du cytoplasme à l'extérieur des protoplastes qui se transforme après quelques minutes en une structure vide appelée « fantôme » [1]. Nous avons fait des constatations analogues à celles d'Ivanovics en faisant agir respectivement des cérécines et des staphylococcines sur des protoplastes de *B. megaterium*.

Au contraire, les b-cines g^- n'exercent aucune altération rapide de la membrane cytoplasmique bactérienne : nous n'avons jamais constaté la destruction des sphéroplastes d'*E. coli* ou de *P. pyocyanea* au cours des minutes qui ont suivi l'addition de diverses colicines et pyocines actives sur ces bactéries; un passage discret du cytoplasme dans le milieu ne survient que plusieurs heures après l'addition de ces b-cines g^-; la lenteur de ce processus ne permet donc pas de préciser le mécanisme primaire de l'action de ces bactériocines comme pour les b-cines g^+;

f. les b-cines g^+, en particulier les staphylococcines et les mégacines agissent fréquemment sur leur propre bactérie productrice; l'immunité des bactéries Gram-positives à l'égard de leur propre bactériocine est, semble-t-il, moins solide que celle des bactéries Gram-négatives.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) G. Ivanovics. *Bact. Rev.*, 26, 1962, p. 108.

(2) Les actions antagonistes de divers *Micrococcus* et *Enterocccus*, de *St. aureus* sur des bactéries Gram positives d'espèces très variées qui ont été signalées respectivement par Halbert (3), Brandis (4), Parker et Simmons (5) seraient dues également, à notre avis, à des bactériocines.

(3) S. P. Halbert, L. Swick et C. Sonn. *J. Immun.*, 70, 1953, p. 400.

(4) H. Brandis et U. Brandis. *Path. Microb.*, 25, 1962, p. 632.

(5) M. T. Parker et L. E. Simmons, *J. gen. Microb.*, 21, 1959, p. 457.

(6) I. B. Holland, *Bioch. J.*, 78, 1961, p. 641.

(7) W. F. Goebel, G. T. Barry, M. A. Jesaitis et E. M. Miller, *Nature* (London), 76, 1955, p. 700.

(8) J. J. Hutton, et W. F. Goebel, *J. gen. Phys.*, 45, 1962, p. 125.

(9) R. Nüske, G. Hösel, H. Venner et H. Zinner, *Bioch. Z.*, 329, 1957, p. 346.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages.*)

VIROLOGIE. — *Étude ultrastructurale du développement d'un virus simien latent.* Note (*) de Mme **Nicole Granboulan** et M. **René Wicker**, présentée par M. Robert Courrier.

Un virus a été isolé à partir de cultures de rein de Babouin par passage sur des fibroblastes de Hamster BHK où il provoque un effet cytopathogène. L'étude au microscope électronique des cellules infectées a révélé la présence de particules virales cytoplasmiques présentant un mode de formation non encore décrit.

Il est fréquent que des virus simiens latents contaminent les cultures de rein de Singe. Chez les Macaques, leur inventaire, dû en particulier à Rustigian (1) et à Hull (2), comporte plus de 40 types. Certains appartiennent à des groupes bien connus : herpès, adéno-, myxo-virus, mais bien d'autres ont à peine été décrits. Les babouins hébergent également divers virus latents comme l'ont montré Lépine et Paccaud (3).

A partir d'une culture de rein de babouin en primoexplantation, nous avons isolé un agent infectieux que nous appelons virus W, par passage sur le clone 13 de la souche de fibroblastes de hamsters BHK de Stoker (4). Sur ce dernier type de cellules, il produit un effet cytopathogène traduit par une augmentation de la réfringence des noyaux, l'arrondissement progressif des cellules, aboutissant à la formation de petits syncytiums dont le cytoplasme est parsemé de larges vacuoles, puis en une semaine, à la destruction complète des cellules. Le titre du virus, après passage sur de telles cultures, ne dépasse pas 10^4 unités infectieuses à 50 % par millilitre. Les syncytiums sont d'apparition beaucoup plus rapide sur culture de reins de cercopithèque, en particulier sur la souche continue BSC (5). On retrouve alors, sur les préparations colorées, l'aspect classique des lésions dues aux virus dits spumeux ou « foamy ». Mais aucune lésion évidente n'est aperçue sur cellules de rein de Patas et sur cellules KB. Sur fibroblastes de Rat, l'effet cytopathogène est très lent. Ce virus est inactivé par chauffage pendant 1 h à 56°, et par l'action de l'éther. Aucune hémagglutine, aucune hémabsorption n'ont pu être déce-

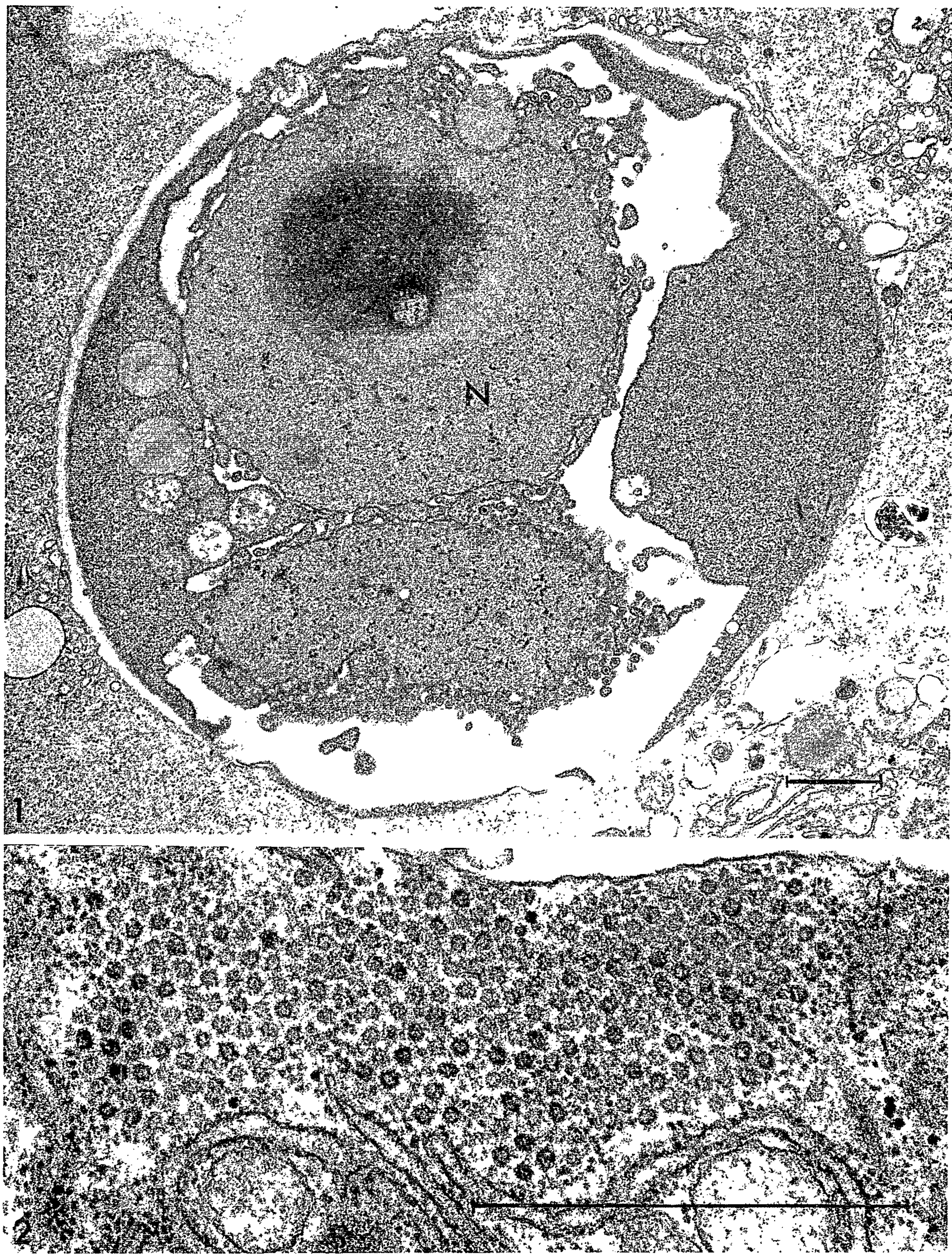
EXPLICATION DES FIGURES.

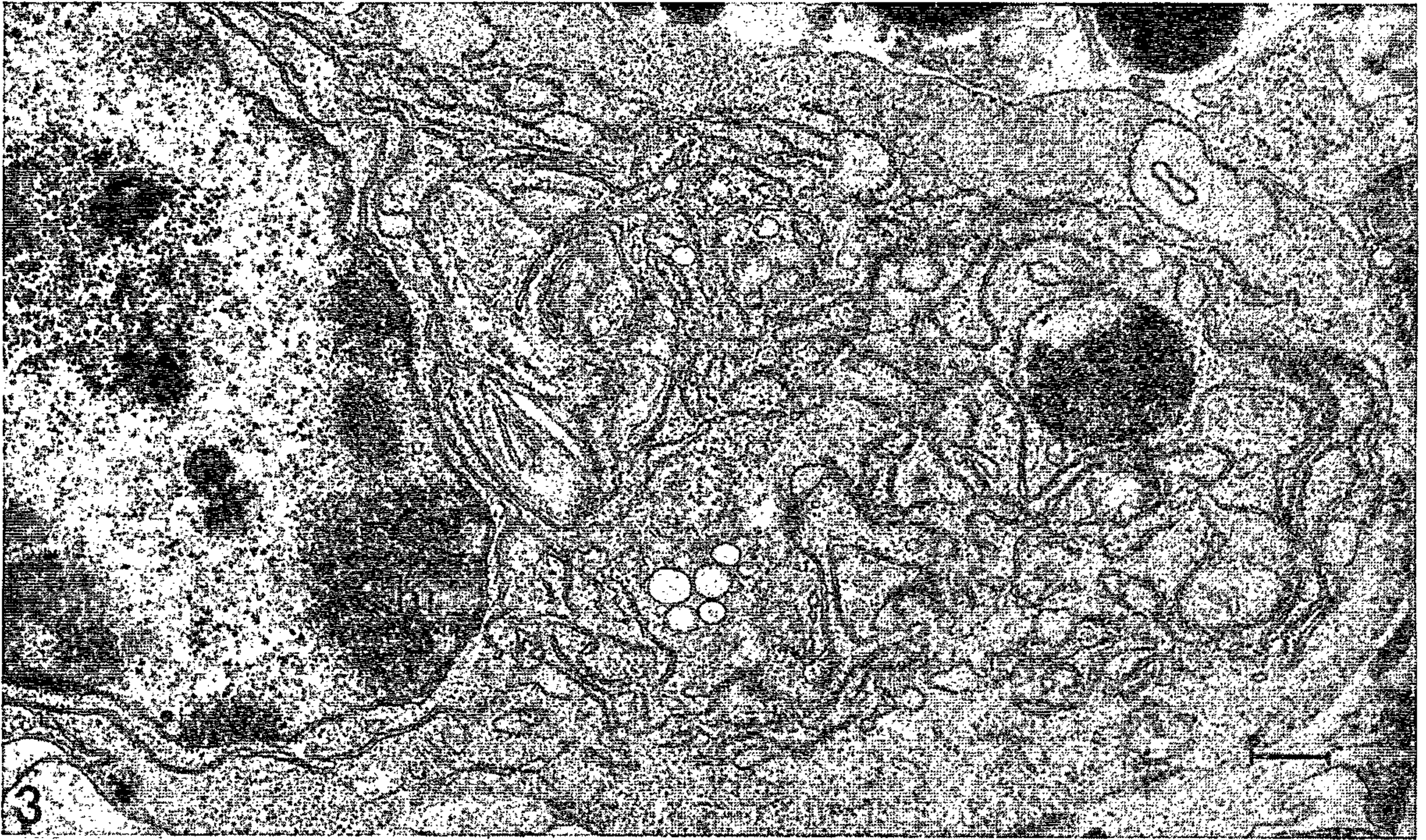
Fig. 1. — Fibroblaste de Hamster infecté par le virus W (3e passage). Arrondissement de la cellule. Aspect inhabituel du noyau (N). Nombreux grains RNP libres dans le cytoplasme. Particules virales autour du noyau. (G × 15 000.)

Fig. 2. — Virus W sur fibroblaste de Hamster (2e passage). Formation dans le cytoplasme des nucléoïdes réunis en amas et mélangés aux grains RNP. (G × 70 000.)

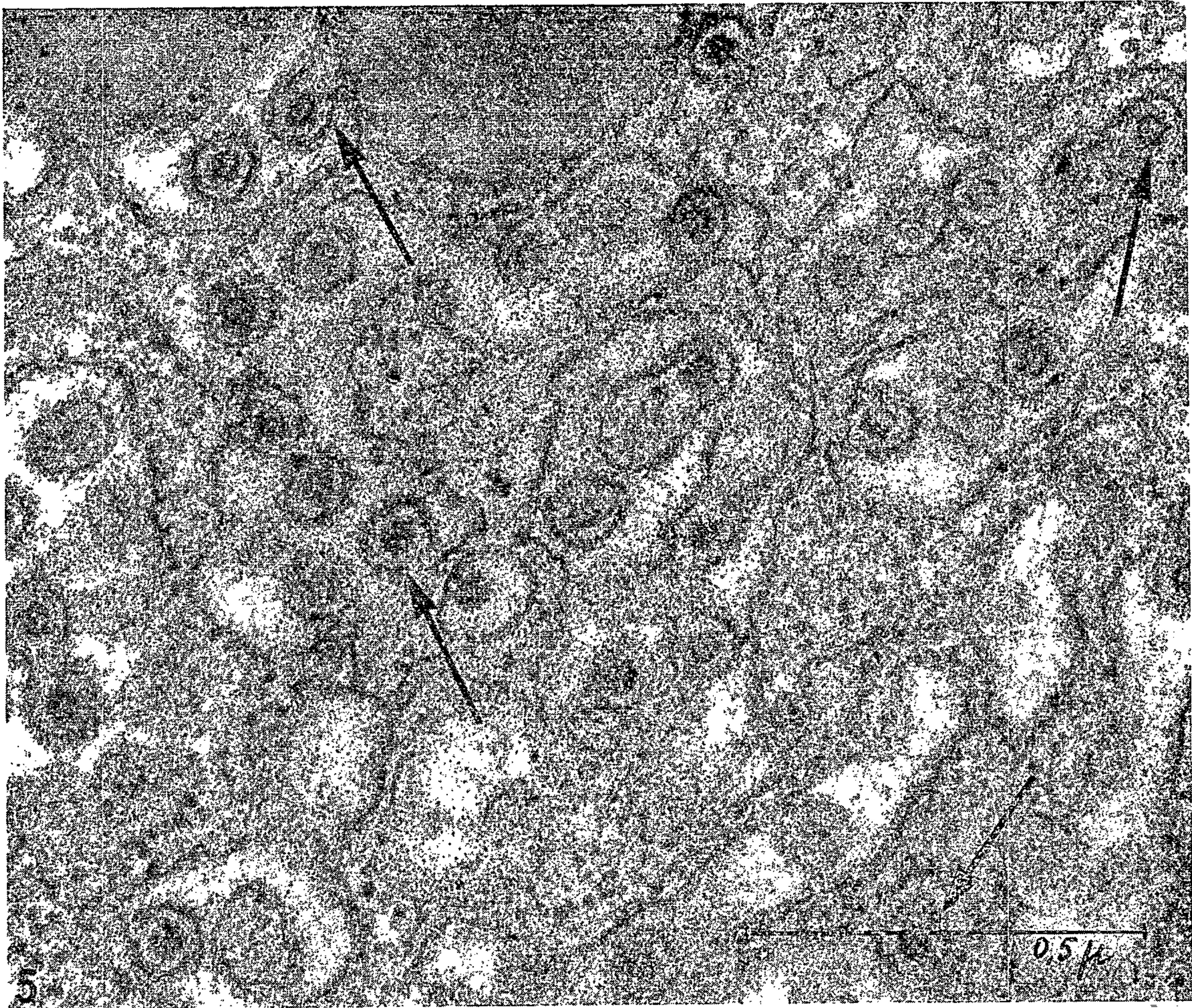
Fig. 3. — Fibroblaste de Hamster infecté par le virus W (3e passage). Lésions nucléaires : margination de la chromatine (Chr), amas de grains denses. Dans le cytoplasme apparition de systèmes membraneux plus ou moins associés à des grains RNP. (G × 8 000.)

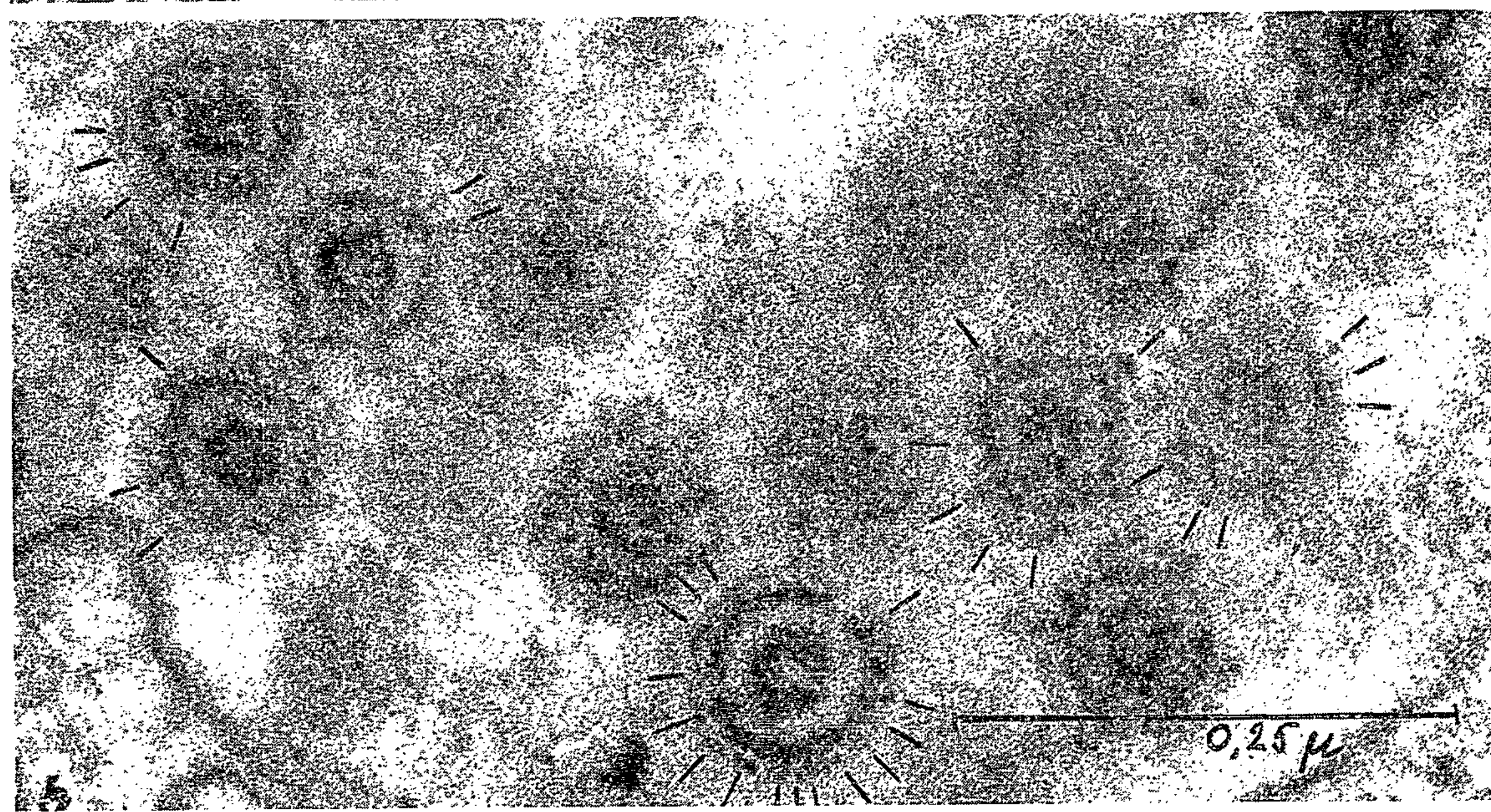
Fig. 4. — Même culture : les nucléoïdes viraux sont entourés par les membranes de la cellule (→) formant l'enveloppe de la particule virale. Il y a parfois deux nucléoïdes dans une seule enveloppe (L, inclusions lipidiques). (G × 18 000.)


N
1
2


3


4


0,5 μ
5


0,25 μ

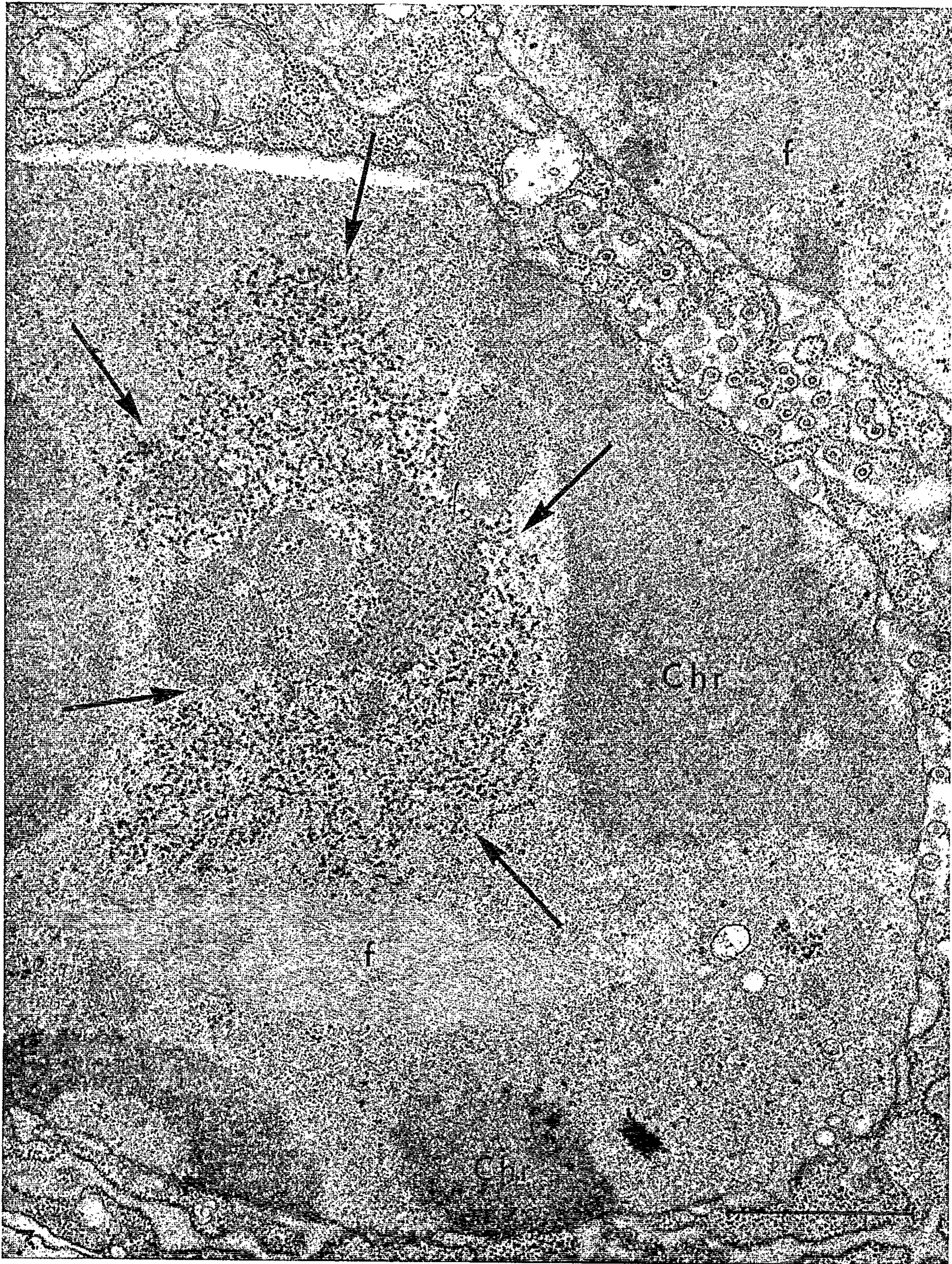

f
Chr
f
Chr

Fig. 5. — Fort grossissement des particules virales entièrement formées. Les flèches indiquent le processus d'enveloppement du nucléoïde par la membrane. (G × 100 000.)

Fig. 6. — Particules virales extra-cellulaires libérées par la lyse de la cellule. A la périphérie de l'enveloppe on peut distinguer une structure en forme de « spicules » (G × 200 000.)

Fig. 7. — Lésions nucléaires dans un fibroblaste de Hamster infecté par le virus W (3e passage). Margination de la chromatine (Chr). Faisceaux de fibrilles sans structure périodique (³), amas d'éléments granulo-filamenteux très denses (→). Des particules virales sont visibles entre deux noyaux du syncytium. (G × 30 000.)

lées. L'inoculation par voie cérébrale au lapin, par voie sous-cutanée aux souris, rats et hamsters nouveau-nés ne provoque aucun trouble apparent. Mais la particularité la plus remarquable de ce virus nous a paru être l'aspect morphologique de sa multiplication, lorsqu'on l'étudie en microscopie électronique. Nous avons utilisé les cellules BHK de Hamster.

Les préparations fixées dans un mélange formol-acroléine, post-fixées à l'acide osmique et incluses dans l'Epon, ont été colorées à l'acétate de plomb et examinées au microscope Siemens Elmiskop I.

Au microscope électronique l'arrondissement des cellules (*fig.* 1) et la formation de syncytium correspondant à l'effet cytopathogène sont nettement visibles. Les particules virales apparaissent dans le *cytoplasme* des cellules infectées. Les nucléoïdes viraux se forment à plusieurs endroits en contact intime avec les grains RNP. Ils sont constitués d'un anneau dense avec un centre clair (*fig.* 2). Leur diamètre est en moyenne de 40 mμ. L'apparition des nucléoïdes est accompagnée par la formation de systèmes membraneux très développés, plus ou moins associés avec les grains RNP cytoplasmiques (*fig.* 3). Ces membranes viennent entourer les nucléoïdes donnant naissance, dans la lumière des cavités limitées par les membranes, aux particules virales entièrement formées (*fig.* 4). Elles comportent donc finalement un nucléoïde et une enveloppe (*fig.* 5). Leur diamètre moyen est de 95 mμ. L'espace clair compris entre le nucléoïde et l'enveloppe mesure en moyenne 25 mμ. Il existe parfois deux nucléoïdes pour une seule enveloppe (*fig.* 4 et 5). A fort grossissement on décèle à la périphérie de l'enveloppe des particules virales une structure en forme de « spicules » (*fig.* 6). L'épaisseur de l'enveloppe est d'environ 15 à 20 mμ.

Les premières particules virales comportant à la fois un nucléoïde et une enveloppe apparaissent le plus souvent au contact du noyau, mais nous n'avons pas trouvé, dans notre matériel, de formes intra-nucléaires. Elles sont finalement libérées par la lyse cellulaire. Les lésions *nucléaires* sont précoces et intenses. Il se produit tout d'abord au moment de la formation des nucléoïdes viraux et des systèmes membraneux une margination de la chromatine qui s'accumule en mottes le long de la membrane nucléaire (*fig.* 3). Le reste du noyau est constitué d'une substance homogène de densité faible. Dans le nucléole qui apparaît comme une masse

homogène plus dense que le nucléoplasme il n'est plus possible de distinguer le composant granulaire et le nucléolonema (*fig.* 1). Des amas de granules très denses et des faisceaux de fibrilles apparaissent ensuite dans la zone claire du noyau (*fig.* 7). Des fibrilles semblables existent parfois dans le cytoplasme. Finalement les mottes de chromatine disparaissent, précédant la lyse de la cellule (*fig.* 1).

La localisation des virus W dans la cavité de sacs de type ergastoplasmiques et leur diamètre les rapprochent des particules virales A_1 présentes dans certaines tumeurs de souris telles que la leucémie de Friend [6], la tumeur greffable provoquée par le méthylcholanthrène [7]. Mais celles-ci se forment par bourgeonnement au niveau des membranes alors que, dans le cas du virus W, elles viennent seulement entourer les nucléoïdes préformés. La morphologie du virus W, nucléoïde entouré d'une enveloppe munie extérieurement de « spicules », évoque le groupe des myxovirus [8]. Cependant, le processus de formation de ces particules, entièrement intracellulaire, ne comporte pas de bourgeonnement au niveau de la membrane cellulaire. Il s'oppose ainsi au mode de formation habituel des myxovirus [8]. L'étude du virus W en coloration négative permettra seule de préciser ses rapports avec le groupe des myxovirus.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) R. Rustigian, P. Johnston et H. Reinhart, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 88, 1955, p. 8-16.

(2) R. Hull, J. Minner et J. Smith, *Amer. J. Hyg.*, 63, 1956, p. 204.

(3) P. Lépine et M. Paccaud, *Ann. Inst. Pasteur*, 92, 1957, p. 289-300.

(4) I. A. Macpherson et M. G. P. Stoker, *Virology*, 16, 1962, p. 147.

(5) H. Meyer, H. Hopps, M. Rogers, B. Brooks, B. Bernstein, W. Jones, A. Nisalak et R. Douglas, *J. Imm.*, 88, 1962, p. 796.

(6) E. de Harven, *Rev. Belge Path.*, 28, 1961, p. 1-136.

(7) N. Granboulan, M. R. Rivière et W. Bernhard, *Bull. Cancer*, 47, 1960, p. 291.

(8) C. Morgan, H. M. Rose et D. H. Moore, *J. Exp. Med.*, 104, 1956, p. 171-182.

(*Laboratoires de Microscopie électronique et de Virologie de l'Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif.*)

IMMUNOLOGIE. — *Étude des constituants antigéniques de la rate de Rat.* Note (*) de M. **Emilio Pisi**, Mlles **Janine Courcon**, **Geneviève Lespinats** et M. **Pierre Grabar**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'analyse immuno-électrophorétique (A. I. E.) d'extraits de rate contenant 80 % des protéines solubles nucléaires et cyto-plasmiques, décèle 15 constituants antigéniques distincts répartis dans six zones de mobilités différentes. Plusieurs de ces antigènes existent dans d'autres organes, mais au moins cinq sont spécifiques de la rate. Des activités estérasiques ont été observées dans quatre zones ainsi que trois protéases actives à des pH différents.

Des extraits de rate de Rat ont été analysés à l'aide d'immunsérums de lapins anti-rate de Rat. Des rats héparinés ont été perfusés par voie aortique jusqu'au maximum de décoloration de leur rate avec 500-800 ml de liquide physiologique tamponné. Le broyat de la rate a été soumis à des centrifugations fractionnées successives. Dans cette étude, seul le premier extrait, obtenu après centrifugation à 80 000 g pendant 60 mn et contenant environ 80 % des protéines solubles nucléaires et cyto-plasmiques a été examiné par l'analyse électrophorétique simple en gélose et l'analyse immuno-électrophorétique (A. I. E.) [1]. Deux immunsérums de lapins (715 et 731) immunisés avec le broyat total de rate ont été employés, soit tels quels, soit épuisés par des extraits d'autres tissus préparés avec la même technique que celle employée pour la rate.

L'enregistrement graphique et la répartition des arcs de précipitation permettent de grouper les constituants en six zones de mobilités électrophorétiques différentes (tableau I); leurs limites ont été exprimées en mobilités relatives [2] (*fig.* 1) par rapport à celle de la sérumalbumine (Ux/Ualb). Le maximum de concentrations en protéines correspond aux zones III et IV. Des activités estérasiques [3] (*fig.* 2) ont été observées dans trois zones de Ux/Ualb moyennes égales à 0,36; 0,70 et 1,0. Par chromatographie sur DEAE-cellulose, la première a été séparée en deux fractions estérasiques dont la plus importante est aussi la plus lente des deux.

L'étude de l'activité protéasique [4] de l'extrait à l'aide de substrats différents a permis de déceler l'existence d'une protéase dans la zone II ayant un maximum d'activité à pH 2,5 mais encore active à pH 3,5. Une deuxième, située dans la zone IV, est aussi active à pH 2,5 mais son maximum est atteint à pH 3,5. Elles correspondent respectivement aux cathepsines E et D décrites chez le Lapin [5]. Dans la zone VI, nous observons parfois une activité protéasique à pH 8,2.

L'analyse de nos extraits de rate à l'aide d'immunsérums antisérum de rat (SNR) et anti-hémoglobine (Hb) a montré la présence d'Hb et

d'une γ-globuline de mobilité moyenne et rapide, mais l'absence d'autres constituants sériques et notamment de l'albumine. Ce fait, dûment contrôlé, prouve que la contamination de l'extrait par le sérum est minime et porte à croire que la γ-globuline présente est d'origine tissulaire.

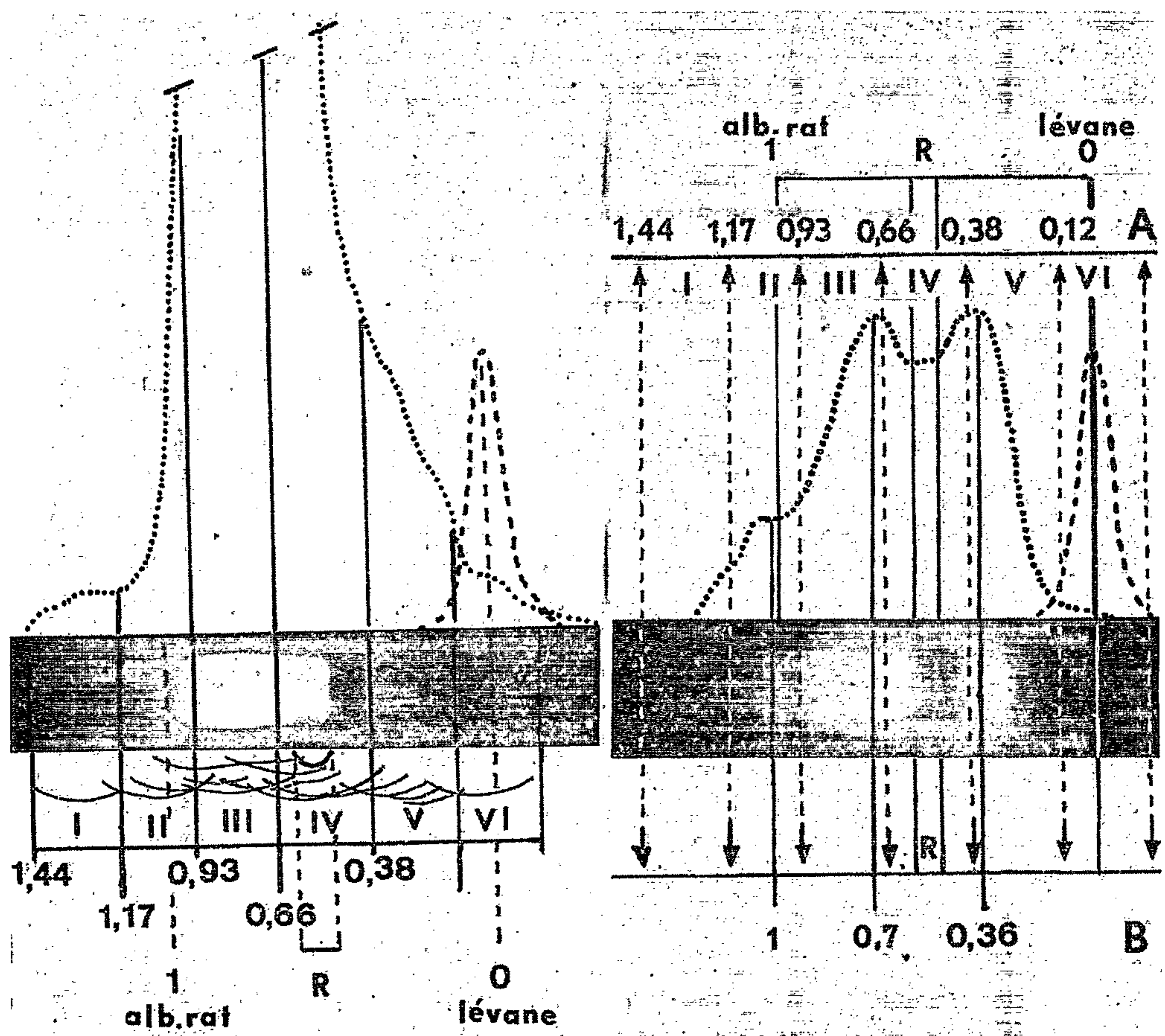


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Zones de mobilité relative des protéines d'après l'E. S. et l'A. I. E.

Fig. 2. — Estérases.

A, zones de mobilité des protéines d'après la figure 1.

B, mobilités relatives moyennes des zones estérasiques.

Les immunsérums anti-rate totale, épuisés par SRN et Hb nous ont permis de déceler 15 arcs de précipitation (*fig.* 3). Nous les désignons provisoirement par des lettres et les zones de leurs mobilités (tableau I). Notons, parmi les constituants les plus importants, les suivants : le constituant le plus rapide I*a*; le II*a* dont l'arc est proche de la gouttière des anticorps, tandis que celui de II*b* n'est décelé que par l'un de nos immunsérums; l'arc III*a* est abondant, proche de l'axe de migration et s'étend vers la zone II, les lignes III*b* et III*c* sont plus apparentes lorsque l'immun-

TABLEAU I.

Zones.	Mobilités relatives Ux/Ualb.	Estérases.	Protéases, pH 2,5.	3,5.	8,2.	Analyse immuno-électrophorétique. Arcs de précipitation. Sérums 715-731.	Sérums 715-731 épuisés par SRN-Hb.	Foie.	Cell. S.	M. Oss.
I.....	1,44-1,17	-	-	-	-	*a*	*a*	*a*	-	-
II....	1,17-0,93	+	++	+	-	*a*	*a*	*a*	*a*	-
						b	*b*	*b*	*b*	-
III....	0,93-0,66	++	-	-	-	*a*	*a*	*a*	-	-
						b	*b*	*b*	*b*	-
						c	*c*	*c*	*c*	*c*
IV....	0,66-0,38	-	—	++	-	*a*	*a*	*a*	-	*a* (?)
						b	*b*	*b*	*b*	*b*
						c	*c*	*c*	*c*	*c*
						d	*d*	-	-	-
						e	*e*	*e*	*e*	*e*
						Hb	-	-	-	-
V.....	0,38-0,12	++	-	-	-	*a*	*a*	*a*	*a*	*a*
						b	*b*	*b*	-	-
						c	*c*	*c*	-	-
						γ	-	-	-	-
VI....	0,12-<0	-	-	-	+	*a*	*a*	*a*	*a*	-

sérum est épuisé par un extrait de cellules sanguines. De même, l'individualisation des arcs des cinq constituants de la zone IV est facilitée par des épuisements des immunsérums par des extraits d'autres organes. Les lignes formées par IV*d* et IV*e* sont proches de la gouttière des anticorps et les plus faciles à reconnaître. Le constituant V*a* est le plus rapide de

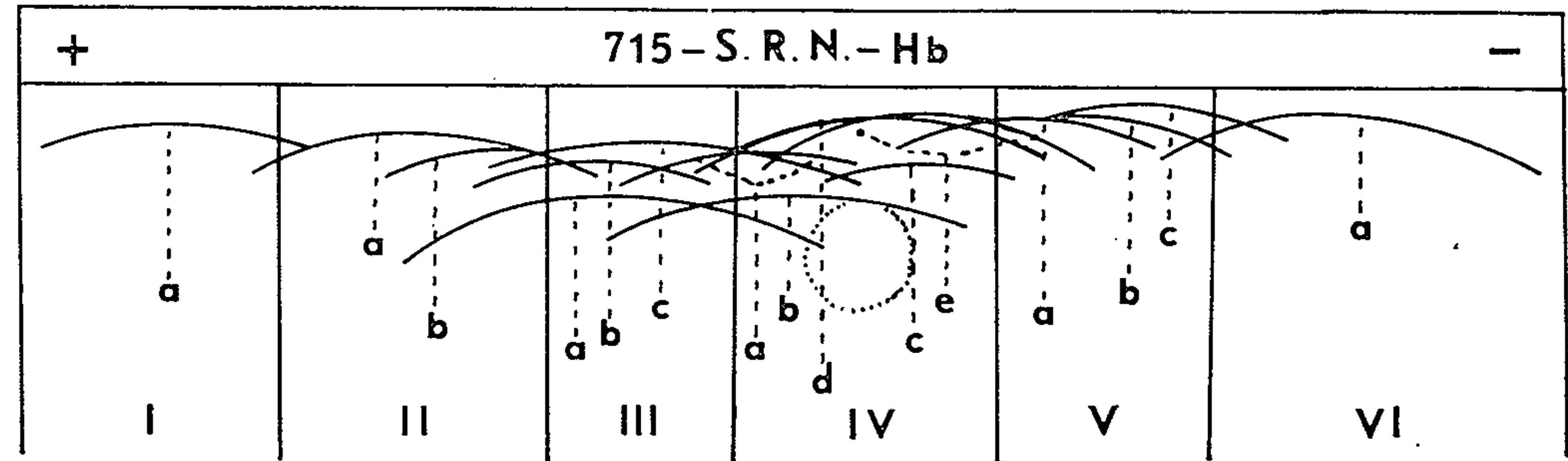


Fig. 3.

cette zone; il a donné un arc avec les deux immunsérums, tandis que les autres constituants de cette zone réagissent moins bien avec l'un ou l'autre de ces sérums. Enfin, dans la zone VI, nous n'avons décelé qu'un seul constituant dont la mobilité serait nulle.

Après épuisement de l'immunsérum anti-rate (préalablement épuisé par SRN et Hb) par un extrait de foie, un seul arc, le IV*d*, disparaît.

Un épuisement par un extrait de cellules d'origine hématique (50 % polynucléaires, 50 % mononucléaires) fait disparaître les lignes : I*a*, III*a*, IV*a*, IV*d*, V*b*, V*c*. Après épuisement par un extrait de moelle osseuse, neuf lignes disparaissent (tableau I), mais le comportement du constituant IV*a* n'est pas bien élucidé.

Ainsi, dans l'extrait de rate étudié, il existe au moins 15 constituants antigéniques provenant du tissu splénique. Certains sont communs à d'autres tissus tels que le foie, les cellules sanguines et surtout la moelle osseuse. Toutefois, au moins cinq antigènes pourraient être considérés comme spécifiques du tissu splénique puisque leurs arcs de précipitation persistent après épuisement de l'immunsérum spécifique par les différents extraits employés.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(¹) P. GRABAR et C. A. WILLIAMS, Jr. *Bioch. Bioph. Acta*, 10, 1953, p. 193 et 17, 1955, p. 67.

(²) P. GRABAR, J. URIEL et J. COURCON, *Ann. Inst. Pasteur.*, 99, 1960, p. 13.

(³) J. URIEL, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 104.

(⁴) J. URIEL, *Nature*, 188, 1960, p. 853.

(⁵) C. LAPRESLE, et T. WEBB, *Biochem. J.*, 84, 1962, p. 455.

(*Service de Chimie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

IMMUNOLOGIE. — *Étude sur le mécanisme de la réaction de rappel par injections d'adjuvant de Freund.* Note (*) de Mme **Anne Moraillon** et M. **Alain Paraf**, présentée par M. Clément Bressou.

L'adjuvant de Freund inoculé à des lapins antérieurement immunisés fait apparaître une réaction immunitaire secondaire.

Nous avons étudié l'action de l'adjuvant de Freund sur la réponse immunitaire d'animaux qui reçoivent la quantité minimale d'antigène susceptible de faire apparaître des anticorps. Une première série d'expériences [1] nous avait montré que les lapins nouveau-nés sont tolérants ou immuns, selon qu'ils reçoivent une inoculation de sérum-albumine humaine (S. A. H.) seule ou associée à l'adjuvant de Freund. Nous avons observé [2] que ces réactions différentes correspondent à des images histologiques distinctes au niveau du thymus, de la rate et des ganglions lymphatiques.

Des expériences réalisées chez des souris adultes [3] nous ont permis de confirmer les travaux de Dresser [4] et de suggérer que la synthèse des anticorps dépendait de la multiplication des cellules du système réticulo-endothélial, indépendamment de l'action antigénique proprement dite.

Dans la présente Note nous apportons un nouvel argument en faveur de la théorie selon laquelle l'adjuvant possède une action générale sur le système cellulaire auquel est dévolue la synthèse des anticorps.

Matériel. — Les lapins sont de race commune et proviennent de diverses origines. Ils subissent la première stimulation antigénique à l'âge de trois mois environ.

L'antigène utilisé est de la S. A. H. de Behringwerke [5]. L'adjuvant de Freund est préparé selon le procédé classique [6] puis extemporanément mélangé, à parties égales, avec du sérum physiologique.

Protocole expérimental. — Douze lapins reçoivent, par voie intradermique, 10 mg de S. A. H. et sont saignés régulièrement une fois par semaine. Les anticorps sont recherchés selon la technique d'hémagglutination passive de Boyden [7] dans les sérums préalablement chauffés à 56° et épuisés par des érythrocytes de mouton.

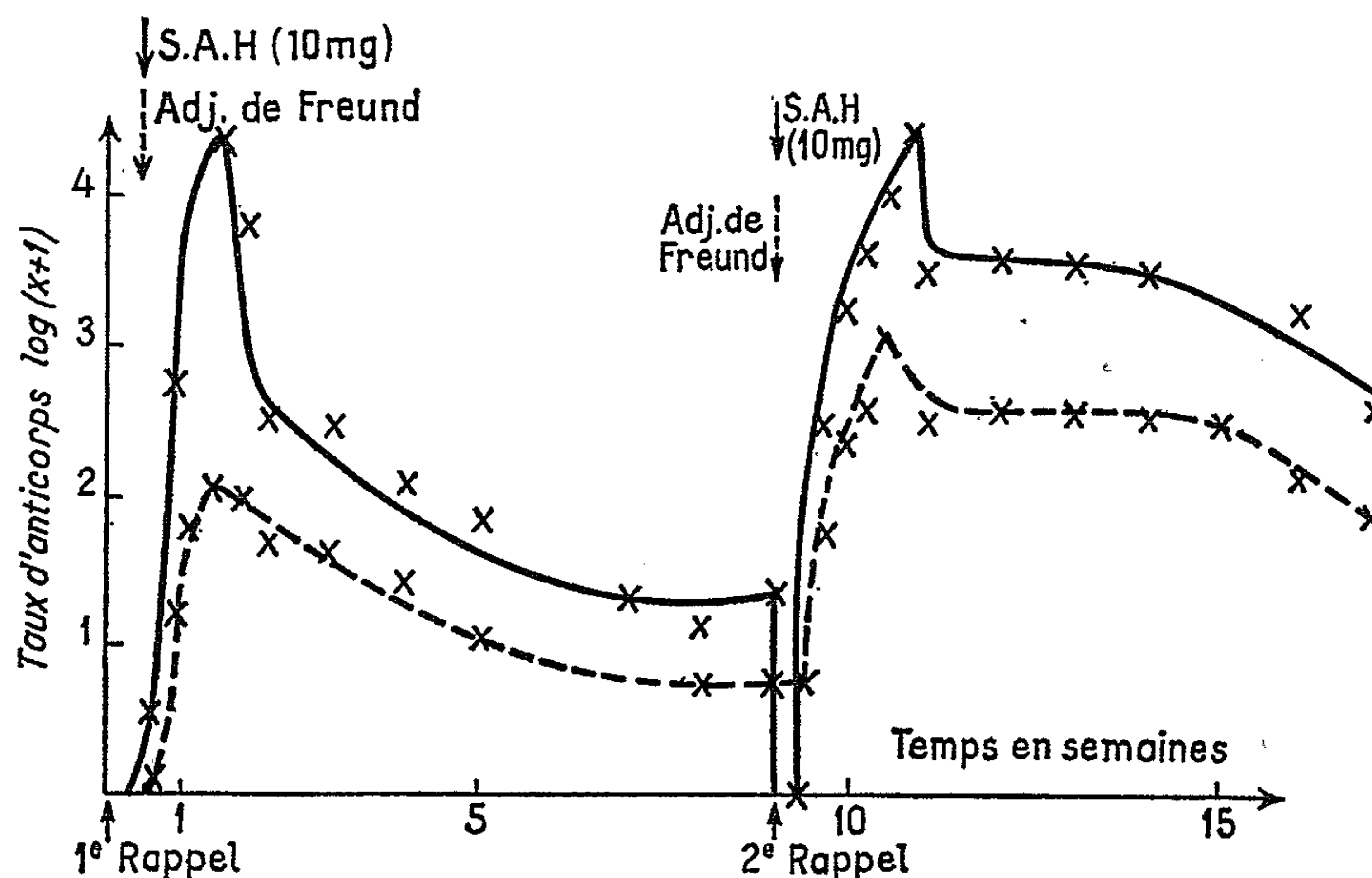
Les titres d'anticorps sont exprimés en fonction de l'inverse du logarithme des dilutions limites pour lesquelles la réaction est positive. Le calcul des moyennes est réalisé de la façon suivante : x étant le dénominateur de la solution limite ($x = 10, 20, 50, 100, 200, 500$, etc.) on fait les moyennes arithmétiques de $\log(x+1)$ afin que si $x = 0$, $\log(x+1) = 0$.

Les douze animaux présentent des anticorps à partir du 15e jour qui suit la stimulation antigénique, dont le titre moyen atteint 1/50e, ces anticorps restent détectables pendant quatre à cinq mois.

Les lapins, six mois après l'injection de S. A. H., alors qu'ils ne possèdent plus d'anticorps sériques détectables, sont répartis en deux lots comprenant chacun six individus :

1° lot témoin : chaque lapin reçoit 10 mg de S. A. H. par voie intradermique;

2° lot expérimental : chaque lapin est inoculé en cinq ou six points, par voie intradermique, avec de l'adjuvant de Freund émulsionné dans du sérum physiologique.



Les saignées sont effectuées tous les deux jours pendant 15 jours, puis une fois par semaine. Deux mois plus tard les mêmes animaux sont stimulés de la même façon.

Résultats. — La courbe ci-dessous résume les résultats obtenus :

1° *Lot témoin.* — Le premier rappel produit l'effet classique caractérisé par une rapide augmentation du titre des anticorps sériques qui atteint son maximum au 10e jour (1/20 000) suivie d'une rapide baisse du titre qui, après la deuxième semaine, se maintient à 1/500, pour diminuer lentement dans les semaines suivantes jusqu'à atteindre 1/50 au bout de deux mois.

Le second rappel est suivi des mêmes résultats, mais il faut souligner que les anticorps circulants disparaissent pendant les deux jours qui suivent l'inoculation d'antigène.

2° *Lot expérimental.* — La première inoculation d'adjuvant de Freund produit un effet similaire à l'injection de rappel spécifique, mais les titres sont plus faibles (maximum : 1/200; plateau de 1/50 à 1/10). La seconde

injection d'adjuvant de Freund fait apparaître des anticorps selon une courbe remarquable par trois caractères :

a. il n'y a pas disparition des anticorps circulants pendant les deux jours qui suivent l'injection d'adjuvant de Freund ;

b. l'aspect général de la courbe est identique à celui obtenu avec l'antigène, mais les titres sont plus faible (1/2 000 au lieu de 1/30 000);

c. les titres d'anticorps sériques sont 10 fois plus élevés qu'après la première injection de Freund.

Discussion et conclusions. — L'adjuvant de Freund seul, inoculé à deux reprises à des lapins six et huit mois après une stimulation antigénique faible, suscite une synthèse d'anticorps beaucoup plus importante après la seconde inoculation qu'après la première.

L'action de l'adjuvant n'est pas due à un site antigénique qu'il pourrait posséder en commun avec la S. A. H. car :

a. l'inoculation répétée de l'adjuvant à des animaux neufs ne fait pas apparaître d'anticorps anti-S. A. H.;

b. chez les lapins possédant un faible titre d'anticorps circulants, l'injection de l'adjuvant ne fait pas disparaître ces anticorps, comme on l'observe après l'inoculation de S. A. H.

Deux hypothèses peuvent être émises quant à l'action de l'adjuvant :

— ou bien l'antigène persiste pendant plus de six mois et l'adjuvant, provoquant la multiplication des cellules du système réticulo-endothélial, suscite en particulier celle des cellules immunologiquement compétentes qui, captant de l'antigène, synthétisent des anticorps;

— ou bien les cellules possédant la « mémoire immunologique » (sous forme d'un système cellulaire potentiellement inducteur) sont activées et se multiplient.

Dans les deux cas l'adjuvant lèverait une action inhibitrice ou déplacerait un équilibre. Il y aurait identité entre tolérance et paralysie immunitaire et il n'existerait pas de cellules tolérantes, mais seulement des cellules en état d'inhibition ou de stimulation.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) A. Paraf, M. Fougereau et A. Bussard, *Colloque de Royaumont*, 1962.

(2) J. F. Duplan et A. Paraf (sous presse).

(3) A. Paraf, M. Fougereau et J. J. Metzger, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2852.

(4) D. W. Dresser, *Immunology*, 5, 1962, p. 378.

(5) La Maison Behringwerke nous a toujours fourni la S. A. M. cristallisée dont nous avions besoin et le Docteur Bretey nous a donné de la poudre de bacilles tuberculeux tués et desséchés.

(6) M. M. Lipton et J. Freund, *J. Immunol.*, 71, 1953, p. 98.

(7) S. V. Boyden, *J. Exp. Méd.*, 95, 1951, p. 107.

(Laboratoire Central de Recherches vétérinaires, 22, rue Pierre Curie, Maisons-Alfort.)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 17 février 1963.)

Note présentée le 4 février 1963, de M. *Gheorghe Hagymas* et Mlle *Marguerite Quintin*, Contribution à l'étude du comportement électrochimique de l'étain dans les solutions sulfuriques :

Page 1744, 3e ligne, en remontant, *au lieu de*

$$\eta = 1{,}20 + 0{,}118 \log i,$$

lire

$$\eta = 1{,}29 + 0{,}118 \log i.$$

(*Comptes rendus* du 27 mai 1963.)

Note présentée le 13 mai 1963, de MM. *Jean Peretianu*, *Jean Abraham* et *Raymond Jacquot*, Une nouvelle technique de mesure du coefficient d'efficacité protéique et sa justification :

Page 4751, 7e ligne, *au lieu de* palier, *lire* pallier.

Page 4751, avant-dernière ligne de la page, *au lieu de* Poisson (P 2) : $y = 0{,}83 + 0{,}0531\,x$ $(r = 0{,}743)$, *lire* Poisson (P 2) : $y = 0{,}83 + 0{,}0331\,x$ $(r = 0{,}743)$.

Page 4753, 5e ligne en remontant, *au lieu de* alimenatire, *lire* alimentaire.

Page 4754, supprimer les titres des paragraphes : *Graphique A.* —, *Graphique B.* —, *Graphique C.* —

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 AOUT 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** adresse ampliation des Décrets, en date du 13 juillet 1963, portant approbation des élections que l'Académie a faites de MM. **Salomon Lefschetz** et **Paul Dirac**, pour occuper, parmi les Associés étrangers les places vacantes par la mort de MM. *Francesco Severi* et *Charles de La Vallée Poussin*.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *A List of contributors to Diderot's Encyclopedia*, by Frank A. Kafker;

2° Journal of the Physical Society of Japan. *Proceedings of the International Conference on Crystal Lattice defects. Symposium*, Tokyo, September 1962. Conference, Kyoto, 1 et 2, September 1962;

3° *The primary Mechanisms Biological action of ionizing radiations*.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ENDOCRINOLOGIE. — *Présence dans un extrait salin d'hypothalamus d'une activité folliculo-stimulante de type FSH.* Note (*) de M. **Robert Courrier**, Mme **Andrée Colonge**, MM. **Edvart Sakiz**, **Roger Guillemin** et **Marian Jutisz.**

Les extraits salins d'hypothalamus de Mouton renferment une activité folliculo-stimulante de type FSH. Son action s'exerce directement sur les gonades des rats mâles et femelles sans passer par un relais hypophysaire. Cette activité est détruite dans les extraits acides.

Depuis 1960, notre laboratoire étudie l'action d'extraits hypothalamiques sur la sphère génitale. Dans une première Note (1), nous avons démontré que des extraits acides d'hypothalamus de Mouton et de Rat stimulent la libération par l'hypophyse de l'hormone de lutéinisation LH (méthode de Parlow sur la déplétion de l'acide ascorbique dans l'ovaire lutéinisé et déclenchement de l'ovulation chez la Ratte en œstrus permanent). Ces extraits hypothalamiques actifs, renfermant le facteur LRF (LH-releasing factor), étaient obtenus soit au moyen de l'acide chlorhydrique 0,1 N, soit par l'acide acétique 2 N.

Nous nous sommes proposés de rechercher la présence éventuelle, dans les extraits hypothalamiques, d'un facteur (FRF) stimulant la libération de FSH par l'hypophyse. Le critère utilisé fut le test de Steelman et Pohley (2) considéré comme spécifique pour le dosage de FSH.

Avec des extraits acides semblables à ceux qui conduisirent à la démonstration d'une activité LRF, il nous fut impossible de mettre en évidence une activité FRF. Nous avons alors eu recours aux extraits salins. Ceux-ci agissent nettement chez les rats normaux des deux sexes; mais nous avons constaté qu'ils conservent leur activité chez les animaux hypophysectomisés. L'action de ces extraits est donc directe sur les gonades sans passer par un relais hypophysaire. Il s'agit vraisemblablement d'une activité folliculostimulante de type FSH.

Partie expérimentale. — *Poudre acétonique d'hypothalamus.* — Des fragments d'hypothalamus de Mouton comprenant l'éminence médiane et la tige pituitaire, sont découpés et traités par l'acétone suivant les indications fournies dans une Note précédente (1).

Extrait salin. — L'extraction est faite par broyage de la poudre acétonique à 0°C, en présence de poudre de verre, dans une solution de NaCl à 0,9 %. Deux extractions successives sont faites, la première en prenant 9 ml de solution par gramme de poudre, la seconde avec 4 ml par gramme de poudre. Après avoir réuni les extraits, on centrifuge et l'on ajuste le volume de la

solution afin que 1 ml d'extrait corresponde à deux fragments d'hypothalamus.

Extrait acétique. — L'extraction par l'acide acétique 2 N est faite dans les mêmes conditions que précédemment : 10 ml d'acide par gramme de poudre sont utilisés la première fois et 5 ml la seconde fois. Les deux extraits sont réunis et lyophilisés. La poudre recueillie est reprise par une solution de NaCl à 0,9 % de façon à obtenir l'équivalent de deux fragments d'hypothalamus par millilitre d'extrait.

TABLEAU I.

Action d'extraits d'hypothalamus de Mouton chez la Ratte impubère normale.

Test de Steelman et Pohley (2). Les rats reçoivent la dose totale en six injections du 21e au 24e jour d'âge. L'autopsie est faite le 25e jour.
Tous les animaux reçoivent 20 U. I. de HCG en dose totale.

Traitements.	Dose totale.	Nombre d'animaux.	Poids des deux ovaires (mg) (moyennes).	Signification.
Témoins (HCG).......	–	5	43,0	–
FSH.................	150 µg	5	150,8	(**)
Extrait d'hypothalamus salin...............	Équiv. de 12 frag. d'hypothal.	5	184,0	(**)
Extrait d'hypothalamus acétique............	Id.	5	21,7	–

Il n'y a aucune différence significative entre les témoins et les animaux recevant l'extrait acide. Différences hautement significatives (**) chez les animaux recevant l'extrait salin ou FSH.

TABLEAU II.

Action d'extraits salins d'hypothalamus de Mouton chez la Ratte impubère hypophysectomisée.

Test de Steelman et Pohley (2). Les rattes sont hypophysectomisées le 24e jour d'âge.
Entre le 25e et le 29e jour, elles reçoivent la dose totale en six injections.
L'autopsie est faite le 30e jour.
Tous les animaux reçoivent 20 U. I. de HCG en dose totale.

Traitements	Dose totale.	Nombre d'animaux.	Poids des deux ovaires (mg). (moyennes).	Signification.
Témoins (HCG).........	–	3	13,80	–
FSH...................	75 µg	5	20,20	–
	150 »	5	58,58	(**)
Extrait d'hypothalamus...	Équiv. de 6 frag. d'hypothal.	5	31,38	–
	Équiv. de 12 frag. d'hypothal.	5	109,60	(**)

Les doses faibles des produits ne sont pas suffisantes pour donner une réponse significative. Dans ces conditions, une étude sous forme d'étalonnage à quatre points ne serait pas valable. Différence hautement significative entre les témoins et les animaux ayant reçu les doses fortes de FSH et d'extrait hypothalamique (**).

TABLEAU III.

Action d'extraits salins d'hypothalamus de Mouton chez la Ratte impubère normale ou hypophysectomisée.

Test de Steelman et Pohley (2). *Voir*, pour les conditions expérimentales, respectivement les tableaux I et II.
Tous les animaux reçoivent 20 U. I. de HCG en dose totale.

		Normaux.		Hypophysectomisés.	
Traitements.	Dose totale.	Nombre d'animaux.	Poids des deux ovaires (mg) (moyennes et signification).	Nombre d'animaux.	Poids des deux ovaires (mg) (moyennes et signification).
Témoins (HCG).........	–	4	49,05	3	20,77
FSH...................	150 µg	4	179,70 (**)	4	90,10 (**)
Extrait d'hypothalamus...	Équiv. de 12 frag. d'hypothal.	4	159,42 (**)	3	98,23 (**)

Différence hautement significative entre les témoins et les animaux ayant reçu FSH ou l'extrait hypothalamique (**).

TABLEAU IV.

Action d'extraits salins d'hypothalamus de Mouton chez le Rat mâle hypophysectomisé.

L'hypophysectomie est pratiquée à 21 jours d'âge. Le traitement est commencé 24 h après. FSH : 200 µg par rat en dose totale. Extrait hypothalamique : salin, équivalant à 18 fragments par rat en dose totale. Sérum physiologique chez les témoins. Les doses totales des substances sont injectées deux fois par jour pendant 4 jours et demi. L'autopsie est faite le lendemain de la dernière injection.

Traitement.	Nombre d'animaux.	Testicule (*) (moyennes et %).	Prostate (**) (moyennes et erreur-type).	Vésicules séminales (**) (moyennes et erreur-type).
NaCl...................	7	60,40	40,27 ± 2,17	14,26 ± 1,01
FSH....................	10	100,03	49,99 ± 1,57	17,14 ± 1,09
Extrait d'hypothalamus...	8	130,25	144,59 ± 12,88	54,99 ± 6,90

(*) Un testicule est prélevé au moment de l'hypophysectomie. Les chiffres de cette colonne représentent le poids du deuxième testicule à la fin des divers traitements, *exprimé en pourcentage de poids du premier testicule.*

(**) Poids absolus en milligrammes.

Étude biologique. — Ces deux sortes d'extraits sont mis à l'épreuve chez des rats mâles et femelles normaux ou hypophysectomisés. Les conditions sont précisées dans les tableaux I à V. Les résultats acquis à l'aide des extraits hypothalamiques sont comparés à ceux obtenus avec un étalon de FSH, fourni par le « National Institute of Health » des U. S. A. (NIH-FSH-S_1).

Il fut procédé aussi à l'examen histologique des testicules et des ovaires des sujets en expérience.

TABLEAU V.

Étude comparative de l'activité de type FSH hypothalamique et de la FSH étalon chez la Ratte hypophysectomisée.

Test de Steelman et Pohley ([2]). Traitements commencés 24 h après l'hypophysectomie. Produits injectés : les témoins reçoivent HCG seule (dose totale par rat : 20 U. I.). FSH (1) : 125 μg + 20 U. I. HCG. FSH (2) : 250 μg + 20 U. I. HCG. Extrait hypothalamique (1) : équivalent de 9 fragments + 20 U. I. HCG. Extrait hypothalamique (2); équivalent de 18 fragments + 20 U. I. HCG. Étude de l'ensemble de l'expérience. Test de comparaisons multiples de Dunnett; chaque groupe est comparé au groupe témoin.

Traitement.	Nombre d'animaux.	Poids des deux ovaires (mg) (moyennes).	Signification.
Témoins	6	12,52	-
FSH (1)	6	24,08	(*)
FSH (2)	6	54,52	(**)
Extrait (1)	4	38,85	(**)
» (2)	7	106,50	(**)

Seule la dose faible de FSH est à la limite du niveau significatif (*). Les autres valeurs sont hautement significatives (**).

Étalonnage à quatre points.	Degré de liberté.	Carré moyen.	F	Signification.
Préparation	1	6683,3	38,56	-
Régression	1	14430,5	83,25	(***)
Non-parallélisme	1	2077,6	11,99	(**)

La comparaison entre l'activité FSH de l'extrait hypothalamique et l'étalon de FSH n'est pas possible. Le non-parallélisme est hautement significatif. Niveaux de signification : (**) 1 %; (***) 0,1 %.

COMMENTAIRES. — L'examen des tableaux II, III, IV et V révèle une action directe de l'extrait salin sur les gonades. Il s'agit ainsi d'une activité de type FSH qui s'exerce sans relais hypophysaire. L'étude histologique du testicule des rats hypophysectomisés, soumis à l'extrait salin (*voir* tableau IV), démontre l'existence de spermatozoïdes en formation ou déjà constitués. On observe également une hypertrophie de la glande interstitielle qui explique le fort développement de la prostate et des vésicules séminales. Il semble alors que l'extrait hypothalamique salin renferme à la fois les deux activités FSH et LH.

La constatation d'une activité de type FSH dans nos extraits n'exclut pas l'existence d'un FRF agissant sur l'hypophyse; le critère utilisé n'est peut-être pas suffisamment sensible ([6]).

Nous n'avons pas trouvé d'activité FSH dans les extraits acides (tableau I), alors qu'elle existe dans les extraits salins. Rappelons que l'extrait acide a permis de déceler la présence du facteur LRF à côté d'une activité de type LH ([3]).

Dans un dosage à quatre points chez la femelle hypophysectomisée, nous avons remarqué une divergence significative entre les deux droites

figurant la fonction poids ovarien/log-dose pour le groupe traité par l'étalon de FSH et celui qui reçoit l'extrait hypothalamique (tableau V). La réponse de l'ovaire est différente dans les deux cas. Cette différence peut s'expliquer par la présence dans l'extrait de substances agissant en synergie avec l'activité FSH, en particulier de substances dont l'activité est de type LH.

L'existence d'une action de type FSH dans les extraits hypothalamiques est à rapprocher des démonstrations récentes de la présence dans ces extraits d'activités du type ACTH (3), LH (4), et TSH (5). Cette constatation suscite des hypothèses diverses pour expliquer de telles présences. Nous retiendrons ici que nos extraits sont obtenus à partir de fragments hypothalamiques renfermant éminence médiane et tige pituitaire. On peut supposer l'existence dans les régions prélevées, de cellules hypophysaires appartenant à la *pars tuberalis*. L'examen histologique va permettre de le savoir. Si le résultat est négatif, d'autres explications plus intéressantes devront être envisagées.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) R. Courrier, R. Guillemin, M. Jutisz, E. Sakiz et P. Aschheim, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 922.

(2) S. L. Steelman et F. M. Pohley, *Endocrinology*, 53, 1953, p. 604.

(3) R. Guillemin, A. V. Schally, H. S. Lipscomb, R. N. Andersen et J. M. Long, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 471.

(4) R. Guillemin, M. Jutisz et E. Sakiz, *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 504.

(5) R. Guillemin, E. Yamazaki, M. Jutisz et E. Sakiz, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1018.

(6) M. Igarashi et S. M. Mc Cann, *45th Prog. Amer. Endocrine Soc.*, 58, 1963, p. 29. Nous apprenons que dans ce 45e programme, les auteurs annoncent l'existence d'un facteur F. R. F. dans des extraits acides d'hypothalamus.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Sur la sémantique des mots herba et herbe, vue à travers les traductions de l'Histoire naturelle de Pline l'Ancien.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Herba, qui avait acquis dans le latin classique de multiples sens, est remplacé partiellement dans les langues française et anglaise par plante et *plant*. On ne saurait traduire les nuances de la pensée de Pline sans rendre sa valeur, pour une traduction de texte ancien, au mot : simple.

Il est particulièrement intéressant de suivre le devenir de *herba* dans les grandes traductions de l'œuvre de Pline. Nous disposons en français de quatre traductions complètes : la Renaissance a donné celle de du Pinet (Lyon, 1556), hâtive et assez libre, mais que sa date rend essentielle pour notre propos; c'est seulement plus de 200 ans plus tard (1771-1782) que paraissent texte et traduction coordonnés par Poinsinet de Sivry; le XIXe siècle a publié deux versions de l'*Histoire naturelle :* chez Panckoucke par Ajasson de Gransagne (1829-1833), dans la *Collection des auteurs Latins* de Nisard sous la signature de Littré (1860-1865); enfin la *Collection des Universités de France* a entrepris la publication de Pline : les livres 26 et 27, traduits par Ernout, sont très importants pour notre étude. De plus le *Pliny* de la *Loeb Classical Library*, de date également récente, apporte, avec l'emploi d'une langue étrangère, des faits qui permettent de préciser certains aspects du sujet.

Le dépouillement complet du texte de Pline a porté sur les 10 livres où peuvent intervenir surtout les herbes, du livre 18 consacré aux *fruges* (Céréales et Légumineuses) au livre 27 où l'auteur achève l'étude des herbes médicinales. Dans le reste de l'Ouvrage il a été relevé 75 emplois de *herba*. C'est au total 365 fois que le mot a été recherché dans chacune des traductions.

Les résultats peuvent être résumés dans le tableau suivant qui donne pour les cinq traductions complètes le nombre des emplois des mots herbes, herbe, plantes, plante, ainsi que le nombre de fois où il n'y a pas de mot qui traduise un *herba*. La colonne intitulée *Loeb Classic.* se rapporte aux mots *herbs*, *herb*, *plants*, *plant*.

	du Pinet.		de Sivry.		de Gransagne.		Littré.		Loeb Classic.	
Herbes	102	267	88	208	78	167	87	186	19	33
Herbe	165		120		89		99		14	
Plantes	0	5	34	108	41	135	24	112	61	243
Plante	5		74		94		88		182	
Suppressions		69		38		52		43		11

Les résultats sont plus nets encore si l'on borne la comparaison aux livres 26 et 27, ce qui permet de faire intervenir la traduction donnée par Ernout.

	du Pinet.	de Sivry.	de Gransagne.	Littré.	Ernout.	Loeb Classic.
Herbe(s)...........	54	11	15	13	6	3
Plante(s)...........	1	54	48	48	58	69
Suppressions........	15	12	15	14	11	4

On voit que du Pinet traduit par herbe la majorité ou mieux la presque totalité des *herba*. Vers la fin du XVIIIe siècle, herbe a été partiellement remplacé par plante, et le phénomène s'accentue encore aux XIXe et XXe siècles, comme le montre la comparaison des traductions de Littré et d'Ernout. L'évolution a été la même dans la langue anglaise; l'état y est plus avancé encore : il n'y a plus que 3 *herb* pour 78 *herba* traduits. Le mot est substitué en Botanique par *herbaceous plant*. Dans la dernière édition de l'*Encyclopédie britannique*, l'article *herb* a neuf lignes; *Plant* et *Plant Science* couvrent une cinquantaine de pages.

Les relevés numériques pourraient suggérer que dans l'œuvre de chaque traducteur, le mot *herba*, rencontré d'abord assez rarement dans les 17 premiers livres, conduise alors à la traduction naturelle : herbe, et que le remplacement par plante s'installe progressivement.

		Livres.									
		1 à 17.	18.	19.	20 et 23.	21.	22.	24.	25.	26.	27.
de Sivry.........	Herbe(s)...	49	35	11	5	22	17	26	25	9	2
	Plante(s)..	5	1	1	1	4	12	9	20	18	36
Littré...........	Herbe(s)..	48	35	11	3	6	15	25	21	8	5
	Plante(s)..	3	2	2	4	17	13	10	18	15	32
Loeb Classic.....	Herb(s)...	13	0	1	0	1	3	5	5	3	0
	Plant(s)...	37	8	9	7	27	23	32	41	27	41
	Weed(s)...	1	17	4	–	–	–	–	–	–	–

A vrai dire, les divers sens de *herba* ne sont pas uniformément répartis à travers ces livres. Par exemple le livre 18 comporte 35 herbe(s) chez de Sivry et Littré, et o herb(s) chez Jones (*Loeb Class. Lib.*). Sur les 39 *herba* présents dans ce livre, 17 sont traduits par Jones : *weeds*, c'est-à-dire mauvaises herbes. Les traductions françaises correspondantes sont sans exception : herbes ou mauvaises herbes. Ce sens ne se rencontre d'ailleurs que dans ce livre et les deux voisins. Dans certains livres consacrés aux animaux, *herba* désigne presque exclusivement la nourriture des herbivores, c'est-à-dire encore herbe. C'est à propos des noms de plantes en *herba* et lorsqu'il s'agit des herbes à rôle médical que les variations sont les plus importantes.

Pline désigne le plus souvent une plante par son nom vulgaire : *mentha*, *sideritis*, *papaver*. Il y a pourtant dans l'Histoire naturelle 68 cas où un nom spécifique est écrit à côté de *herba*, assez généralement en apposition.

Le rôle de ce mot *herba* paraît insignifiant à ceux qui, comme du Pinet, traduiront *scythica herba* par la « reelise », nom vulgaire français et par melandrium et chalcetum les *herba malundrum* et *herba chalcetum* qui ne sont pas identifiées. Voici les traductions ou suppressions réalisées :

	du Pinet.	de Sivry.	de Gransagne.	Littré.	Jones.
Suppressions............	51	36	50	43	22
L'herbe.................	5	4	-	10	5
L'herbe de.......... ...	5	4	2	5	-
L'herbe dite............	7	18	9	4	-
La plante...............	-	-	-	-	25
La plante de............	-	2	-	-	2
La plante dite..........	-	5	7	6	8

De Sivry développe *Britannica herba* en « l'herbe nommée Britannica » : 18 formes analogues construites avec herbe, 5 avec plante, montrent qu'herbe semble encore préférable à plante dans les noms spécifiques. Pour Littré, c'est la tournure « l'herbe Britannica » qui est préférée, tandis que Jones traduira surtout *the plant Britannica.* Les suppressions de *herba* ne sont pas en réalité aussi fréquentes que suggère ce tableau. Même dans des cas où *herba* est indiscutablement en apposition au nom d'espèce, le traducteur qui supprime *herba* du nom d'espèce, l'emploie en un autre lieu de la phrase : du Pinet abuse ainsi des tournures : « Touchant la renouée, c'est une herbe fort commune... Quant à la camamine, c'est une herbe de trois pieds de haut. » : Depuis de Sivry on traduit à peu près « il y a peu de plantes aussi merveilleuses que l'orchis » un texte dont le mot-à-mot est : « admirable entre peu est l'herbe orchis » (26.52). L'emploi de *herba* n'est d'ailleurs nécessaire dans aucun nom : pas une fois il n'accompagne *Plantago,* plus de 50 fois utilisé par Pline, et 26 des noms en *herba* n'apparaissent qu'une seule fois. S'il y a répétition (le maximum est 3 fois), il semble que ce soit un peu au hasard qu'*herba* soit supprimé ou traduit par herbe ou plante. Jones, pourtant si ménager de *herb,* traduit *lichen herba* une fois par *the herb lichen,* une fois par *the plant lichen,* dans des conditions d'emploi très comparables.

Les livres 25, 26 et 27 sont consacrés aux herbes médicinales. Ce sont pourtant eux chez lesquels les *herba* de Pline ont le plus largement fait dans les traductions place au mot plante (si l'on excepte du Pinet, en moyenne 56 fois sur 78). Le mot « simple » y apparaît à peine. Employé 3 fois chez du Pinet, il l'est encore 2 fois chez Littré. Il désigne à la fois la plante qu'on va chercher dans un but médical et la forme sous laquelle on la trouve en vente chez l'herboriste. Rousseau écrit dans l'introduction de sa *Botanique :* « On ne cherchait des plantes que pour trouver des remèdes ; on ne cherchait pas des plantes, mais des simples ». [1] *Herba* a très souvent dans Pline un sens que ne traduisent ni herbe, ni plante, et que seul, simple, peut rendre en un seul mot.

Les articles des livres 26 et 27 sont construits sur un type uniforme que présente bien le paragraphe 27, livre 27. *Ampelos agría vocatur herba....* Après le nom, *ampelos agria*, est énoncé le classement de la plante : c'est une herbe, c'est-à-dire une plante qui n'est ni arbre, ni arbrisseau, ni plante qui se sème, mais une plante herbacée qui ne se sème pas; suivent 26 mots qui constituent une description du végétal; 25 mots énonçant deux emplois médicaux de la racine; une phrase de 14 mots (encore un emploi médical) contient un deuxième *herba*, de sens tout différent du premier : tige et feuilles sont pilées, appliquées en compresse avec leur suc : cet *herba* a le sens de simple. Si l'article est réduit à deux ou trois lignes, la description manque généralement. Lorsque *herba* est compris entre le 1er et le 10e mot du paragraphe, il est probable qu'il désigne une espèce végétale herbacée. S'il vient après plusieurs lignes, après le début des emplois médicamenteux, le sens de simple est très probable. En fait dans les deux derniers livres consacrés aux plantes médicinales (78 *herba*), 6 pluriels et 15 singuliers devraient être traduits par simple.

Ainsi, tandis que dans les traductions, le mot herbe se trouve progressivement remplacé par plante, l'un des sens importants de *herba* est pratiquement éliminé. Même si l'évolution de la pharmacologie rend aujourd'hui inutile le mot de simple, l'Académie française (1935), la nouvelle édition de Littré (1958) ne le taxent pas encore d'archaïsme. Il est souhaitable de lui maintenir son rôle pour conserver toute la richesse d'un texte comme celui de Pline.

(*) Séance du 29 juillet 1963.
(1) J. J. Rousseau, *Botanique*, Paris, 1805, Introduction, p. 95.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations différentielles dont l'intégrale générale est à points critiques fixes*. Note (*) de M. **Florent Bureau**, présentée par M. Paul Montel.

1. Pour déterminer les équations différentielles dont l'intégrale générale a ses points critiques fixes, P. Painlevé a constitué une méthode répondant à un double objet :

(i) Trouver des conditions nécessaires pour qu'une équation différentielle ait ses points critiques fixes;

(ii) Décider si les conditions ainsi obtenues sont ou ne sont pas suffisantes.

Cette méthode a été appliquée par Painlevé aux équations du second ordre; ses recherches, complétées par B. Gambier, ont abouti au résultat suivant : Lorsque l'intégrale générale d'une équation

$$\ddot{y} = R(\dot{y}, y, x), \tag{1}$$

où R est rationnel en $\dot{y}$, algébrique en y et analytique en x, a ses points critiques fixes, ou bien elle se réduit à une combinaison de fonctions classiques ou bien elle s'exprime algébriquement à l'aide des intégrales de l'une des six équations irréductibles définissant des transcendantes nouvelles.

La même méthode a été appliquée aux équations du troisième ordre par Painlevé, J. Chazy et M. R. Garnier; elle a permis d'obtenir des résultats précis qui n'épuisent pas la question.

La méthode de Painlevé implique des calculs ardus qu'il est désirable d'éviter autant que possible si l'on veut étudier les équations d'ordre plus grand que 2. En outre, il serait très utile d'établir une classification des équations à points critiques fixes en associant à chacune d'elles, un petit nombre d'entiers déterminés par quelques opérations algébriques effectuées sur l'équation. On arriverait ainsi pour ces équations à une situation analogue à celle qui résulte du théorème de Fuchs pour les équations différentielles linéaires.

Nous nous proposons d'énoncer un théorème qui joue un rôle fondamental dans la réalisation du programme que nous venons d'indiquer.

Pour abréger, nous dirons qu'une équation différentielle dont l'intégrale générale a ses points critiques fixes, est *stable*.

2. Désignons par c_i ($i = 1, \ldots, p$) des constantes, par $k \geqq 0$ un entier, par $P(x; z)$ un polynome en z de degré $\leqq k - 2$, par $H_i(x; z; u)$ ($i = 1, 2, \ldots$) un polynome en $u, \dot{u}, \ldots, u^{(p-1)}$. Nous supposerons, en outre, que $h(x; z)$, $H_i(x; z; u)$ sont des fonctions holomorphes de z en $z = 0$ et que $P(x; z)$, $h(x; z)$, $H_i(x; z; u)$ sont des fonctions analytiques de x dans un certain domaine D.

Considérons le système différentiel

$$(2)\quad \begin{cases} \dot{z} = 1 + z\,P(x;\,z) + z^k u, \\ z^r \dfrac{d^r u}{dt^r} + c_1 z^{r-1} \dfrac{d^{r-1} u}{dt^{r-1}} + \ldots + c_{r-1} z \dfrac{du}{dt} + c_r u = h(x;\,z) + z\,H_1(x;\,z;\,u). \end{cases}$$

On a le *théorème* suivant : *Pour que le système différentiel* (2) *soit stable, il est nécessaire :*

(i) *que les racines de l'équation déterminante*

$$(3)\quad \theta(\theta-1)\ldots(\theta-r+1) + c_1\theta(\theta-1)\ldots(\theta-r+2) + \ldots + c_{r-1}\theta + c_r = 0$$

soient des entiers distincts, positifs, négatifs ou nuls;

(ii) *si l'une des racines est nulle, que* $h(x;\,0) \equiv 0$.

Des opérations algébriques simples permettent de transformer un système (2) pour lequel l'équation déterminante (3) n'a pas de racine nulle en un autre système de même forme pour lequel cette circonstance a lieu; il en résulte alors une condition nécessaire pour que l'intégrale générale de ce système ait ses points critiques fixes.

3. Dans l'étude des équations (1), on est conduit à considérer le système différentiel

$$(4)\quad \dot{z} = 1 + uz,$$

$$(5)\quad z\dot{u} = pu + h(x;\,z) + z\,H_1(x;\,z;\,u),$$

où p est un entier et où $h(x;\,z)$, $H_1(x;\,z;\,u)$ ont les propriétés indiquées ci-dessus.

Si p est négatif, aucune condition de stabilité ne résulte du théorème fondamental.

Si $p = 0$, la condition de stabilité est $h(x;\,0) \equiv 0$.

Si p est positif, posons

$$(6)\quad u = P_{p-1}(x,\,z) + z^p v,$$

où v est une nouvelle inconnue et où P_{p-1} est un polynome en z de degré $p-1$ dont les coefficients seront déterminés plus loin et sont des fonctions analytiques de x.

En substituant dans (5), on obtient l'équation

$$z^{p+1}\dot{v} = E(x;\,z) + z^{p-1} H_2(x;\,z;\,v),$$

où $E(x;\,z)$ est un polynome en z de degré p.

Déterminons alors les coefficients de P_{p-1} pour que $E(x;\,z) \equiv l(x)\,z^p$; la condition de stabilité est alors $l(x) \equiv 0$ et le système différentiel résultant possède une et une seule solution holomorphe $z(x)$, $v(x)$ telle que $z(x_0) = 0$ et que $v(x_0)$ reste arbitraire.

4. A titre d'exemple, considérons l'équation

$$(7)\quad \ddot{y} = c\dot{y} + ey^2 + fy + 2g,$$

où c, e, f, g sont des fonctions analytiques de x dans un certain domaine D. Par une transformation simple ne changeant pas la forme de cette équation, on peut faire en sorte que $e = 6$, $c = f = 0$. Posons $y = z^{-2}$, $\dot{z} = 1 + uz$; on obtient

$$z\dot{u} = 5u - gz^3 + 2zu^2.$$

Si l'on pose alors $u = \alpha z^3 + \beta z^4 + z^5 v$ et si l'on détermine α et β par $2\alpha = g$, $\beta = \dot{\alpha}$, on obtient la condition de stabilité $\dot{\beta} = 0$. Il en résulte $\ddot{g}(x) = 0$ et $g(x)$ est une fonction linéaire de x. Les équations stables de la forme (7) sont donc réductibles à

$$\ddot{y} = 6y^2 + kx + h,$$

où k et h sont des constantes.

5. L'étude de la stabilité des équations du troisième ordre dépend de systèmes différentiels de la forme

$$\dot{z} = 1 + zu,$$

$$z^2\ddot{u} + c_1 z\dot{u} + c_2 u = h(x; z) + z\,\mathrm{H}_1(x; z; u).$$

D'après le théorème fondamental, les racines p et q de l'équation déterminante correspondante doivent être entières.

Supposons $q > q \geq 0$. La substitution (6) peut être appliquée deux fois de suite et donne deux conditions de stabilité. Cependant, l'application de la méthode est considérablement facilitée si, au lieu de (6), on pose

$$u = \mathrm{P}_q(x; z) + z^q v$$

et si l'on observe que, dans P_q, le coefficient de z^p reste arbitraire et peut par conséquent être considéré comme un paramètre constant.

La même remarque s'applique évidemment aux systèmes (2) plus généraux.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le jet pariétal plan turbulent en fluide incompressible.* Note (*) de M. **John Dickinson**, transmise par M. Maurice Roy.

A partir d'un grand nombre de résultats d'origine différente, publiés dernièrement sur les jets pariétaux plans turbulents, on montre que les profils de vitesse, une fois pleinement développés, peuvent être représentés — en première approximation — par deux courbes universelles valables dans un domaine très étendu de conditions initiales et aux limites.

Avec les notations et les hypothèses habituelles de la couche limite, les équations de Navier-Stokes pour le jet pariétal plan turbulent conduisent, en fluide incompressible, à une équation du mouvement de la forme

$$\rho\,(uu_x + vu_y) = \tau_y - p_x, \tag{1}$$

avec

$$\tau = \mu u_y - \overline{u'v'}.$$

L'intégration de cette équation, par rapport à y, de la paroi ($y = 0$) jusqu'à une distance $y = \delta_i$, permet, après remplacement de v par une expression tirée de l'équation de continuité, de trouver une équation de quantité du mouvement du type von Karman et de la forme

$$\rho\,(U_i^2\,\theta_i' + U_i U_i'\,(2\,\theta_i + \delta_i^* - \delta_i) + U_k U_k'\,\delta_i) = \tau_0 - \tau_i, \tag{2A}$$

avec

$$\delta_i^* = \int_0^{\delta_i}\left(1 - \frac{u}{U_i}\right)dy; \qquad \theta_i = \int_0^{\delta_i}\frac{u}{U_i}\left(1 - \frac{u}{U_i}\right)dy,$$

où i et k sont encore à préciser.

La première idée pour une telle intégration est évidemment de poser $i = e$ (δ_e, distance où la vitesse U_e de l'écoulement « extérieur » est atteinte; $\tau_e = 0$). En ce cas, on pose $k = i$.

Jusqu'ici il n'a pas été possible de trouver des représentations universelles pour le profil complet u/U_e du jet pariétal ainsi que pour τ_0 tels que la théorie classique les fournit pour les couches-limites ordinaires ([1]).

Ceci n'est pas étonnant quand on pense à la différence fondamentale qui existe dans la structure de la turbulence entre les diverses parties du jet pariétal. Cette différence a conduit aux tentatives de Glauert ([2]) et de Dumargue et Eichelbrenner ([3]) de diviser le jet pariétal en deux zones; une zone « intérieure » (près de la paroi) et une zone « extérieure » (loin de la paroi) où les coefficients du frottement étaient exprimés sous la forme $\tau = \rho\varepsilon u_y$ à l'aide d'une viscosité turbulente ε de définition différente dans chacune des deux zones. Bien que cette conception facilite considérablement le traitement mathématique de l'équation (1), elle souffre non seulement d'un certain nombre d'objections ([4]) fondamentales

contre l'introduction d'une viscosité turbulente, mais encore du fait relevé par beaucoup d'expérimentateurs [(5) à (8)] que, pour les profils dissymétriques qu'on trouve pour les jets pariétaux, τ n'est pas nul, en général, au maximum de vitesse.

Aussi longtemps que des mesures détaillées de la turbulence ne permettent pas une compréhension plus profonde de sa structure et, par la suite, une représentation analytique convenable, il paraît inévitable de recourir, comme pour la couche limite ordinaire, à des relations semi-empiriques ou empiriques pour le traitement théorique des jets pariétaux.

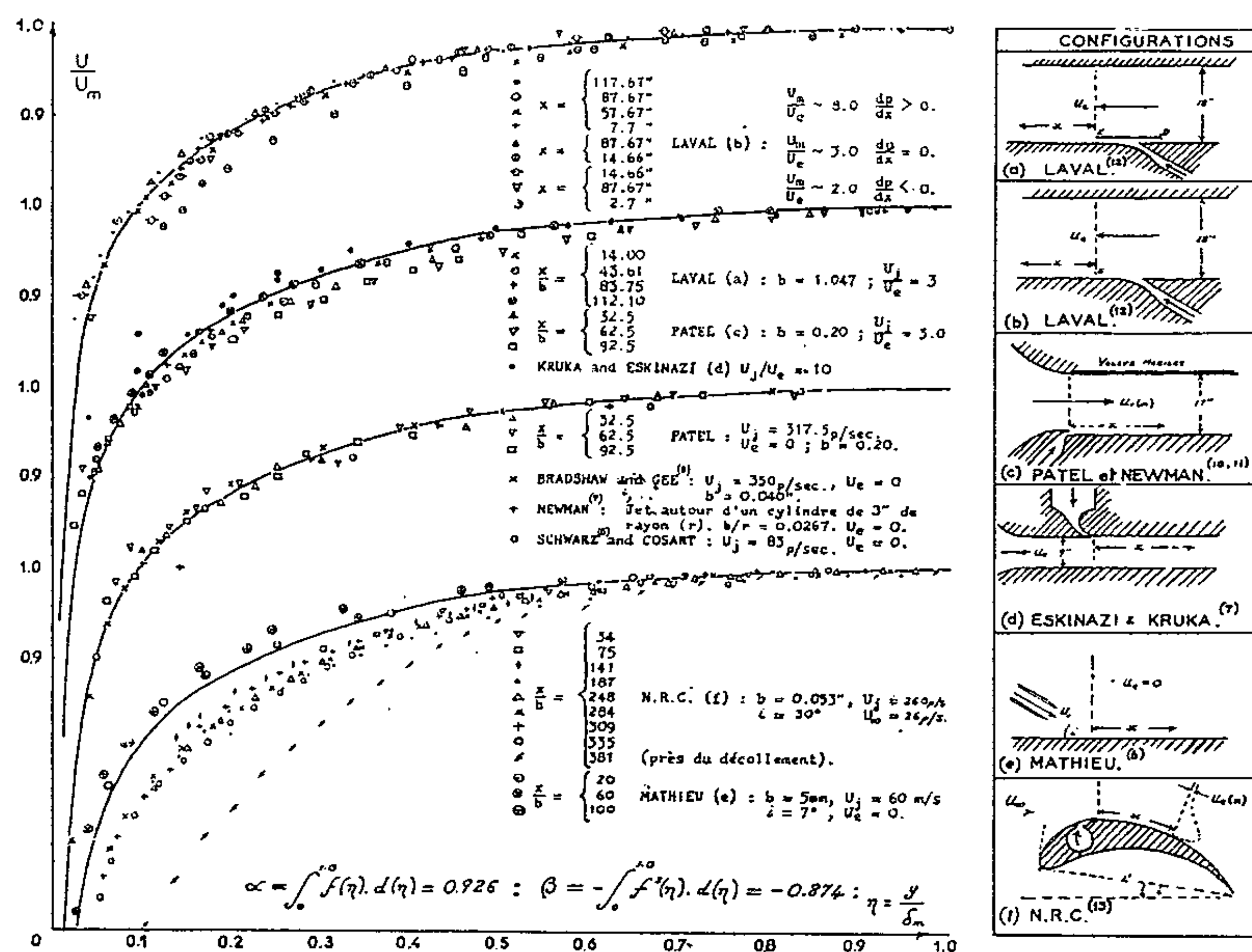


Fig. 1. — Zone intérieure du jet pariétal plan turbulent. Courbe universelle P ———.

L'analyse d'un grand nombre de données provenant des sources les plus différentes (*fig.* 1 et 2) nous a suggéré un premier dégrossissage du problème, qui peut fournir une base de départ pour une telle théorie semi-empirique des jets pariétaux.

En choisissant comme point de division des profils de vitesse en zone « intérieure » et zone « extérieure » la position $y = \delta_m$ du maximum de vitesse local U_m, il est possible de représenter chacune des deux parties du profil par une forme non dimensionnelle :

— zone intérieure :

$$\frac{u}{U_m} = f\left(\frac{y}{\delta_m}\right) = f(\eta) \qquad \text{pour} \quad \eta \leqq 1\,;$$

— zone extérieure :

$$\frac{u - U_e}{U_m - U_e} = g\left(\frac{\delta_{\frac{1}{2}} - y}{\delta_{\frac{1}{2}} - \delta_m}\right) = g(\zeta) \qquad \text{pour} \quad \zeta \leqq 1\,;$$

[$\delta_{1/2}$, position dans la zone extérieure, où $u = [(U_e + U_m)/2]$. Malgré le domaine de variation très étendu des conditions initiales et aux limites des configurations étudiées (*fig.* 1 et 2), on trouve que, comme première approximation, $f(\eta)$ et $g(\zeta)$ sont des fonctions universelles, sauf à proximité immédiate d'un décollement. Il est même intéressant de remarquer que ces courbes (désignées respectivement P et Q, *fig.* 1 et 2) ont été obtenues au début en exploitant uniquement les données expérimentales des essais (*a*) et (*b*).

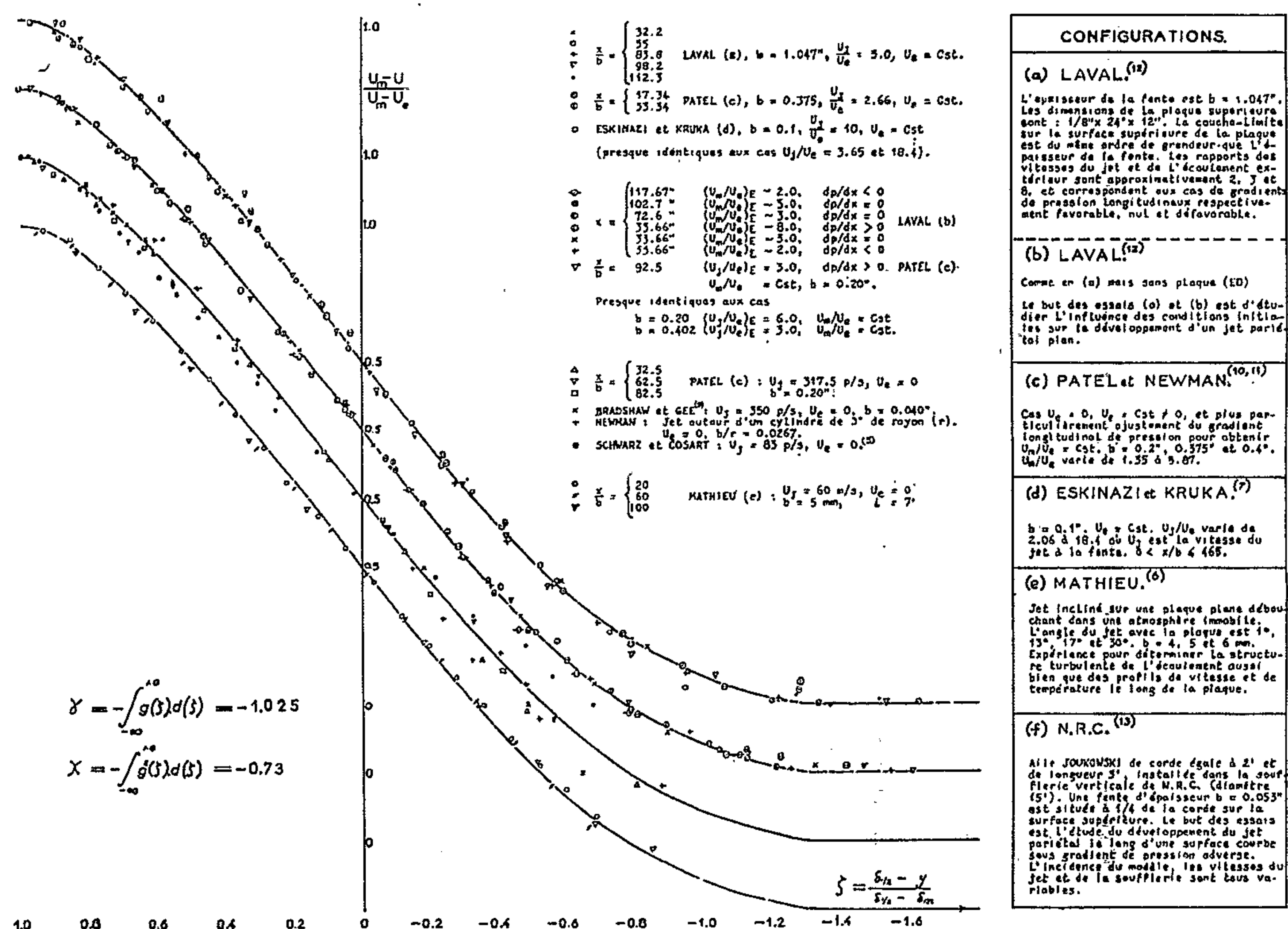


Fig. 2. — Zone extérieure du jet pariétal plan turbulent. Courbe universelle Q — — —.

Cette composition du profil u/U_e en deux profils universels nécessite une intégration de l'équation (1) non seulement de $y = 0$ à $y = \delta_e$, mais également de $y = 0$ à $y = \delta_m$, ce qui fournit une deuxième équation (2B) du type von Karman équivalente à l'équation (2) avec $i = m$; en ce cas, on pose $k = e$.

L'application des relations universelles (3) aux épaisseurs δ_i^* et θ_i de (2 A) et (2 B) donne

$$\delta_m^* = (1 - \alpha)\,\delta_m, \quad \theta_m = (\alpha + \beta)\,\delta_m,$$

$$U_e^2\,\theta_e = \alpha U_m U_e\,\delta_m + \beta U_m^2\,\delta_m + (\gamma U_e + \chi(U_m - U_e))\,(U_m - U_e)\left(\delta_{\frac{1}{2}} - \delta_m\right),$$

$$U_e\,\delta_e^* = U_e\,\delta_m - \alpha U_m\,\delta_m + (U_m - U_e)\left(\delta_{\frac{1}{2}} - \delta_m\right)\gamma,$$

où α, β, γ et χ sont des intégrales complètement déterminées par la forme des courbes universelles. Leurs valeurs calculées à l'aide des courbes P et Q sont indiquées dans la légende des figures 1 et 2.

Le problème du jet pariétal se réduit alors à la détermination des cinq paramètres δ_m, $\delta_{1/2}$, U_m, τ_0 et τ_m en fonction de x. Les deux équations différentielles (2 A) et (2 B) permettent la détermination de deux de ces paramètres quand on dispose de trois d'entre eux. Aux Laboratoires de Mécanique des fluides des Universités Laval (Québec) et Poitiers, des essais sur le cas particulièrement simple de vitesse extérieure $U_e = $ Cte sont en cours.

Après détermination de δ_m, $\delta_{1/2}$ et U_m, τ_m et τ_0 seront calculés et comparés aux valeurs expérimentales de ces mêmes grandeurs.

Si cette comparaison est concluante, on pourra avec une certaine confiance essayer d'établir des relations semi-empiriques pour la variation de δ_m, $\delta_{1/2}$ et U_m en fonction de x, comme ceci a déjà été essayé par Eichelbrenner et Carrière [9]. Les équations (2 A) et (2 B) seraient alors réduites à une forme assez simple se prêtant facilement aux calculs numériques.

Si une telle solution se montre satisfaisante, le domaine très étendu de validité des courbes universelles donnera l'espoir d'attaquer le problème du jet avec un gradient de pression défavorable par la même méthode.

En cas de désaccord irréductible entre les valeurs calculées et mesurées de τ_m et de τ_0, les hypothèses de base (simplifications habituelles de la couche limite) seraient à reconsidérer. En effet, des expériences récentes effectuées à Poitiers paraissent indiquer que la condition $p_y \doteq 0$ constitue peut-être une simplification trop grossière dans certaines régions de jets pariétaux.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) DUNCAN, THOM et YOUNG, *The Mechanics of Fluids*, Arnold Press, London, 1960, chap. 6.

(2) GLAUERT, *J. Fluid. Mech.*, 1, 1956.

(3) DUMARGUE et EICHELBRENNER, *J. Mécanique*, 1, nos 1 et 2, 1962.

(4) LIEPMANN et LAUFER, *N. A. C. A.*, T. N. 1257, 1947.

(5) SCHWARZ et COSART, *J. Fluid. Mech.*, 10, June 1961.

(6) MATHIEU, Publ. S. T. M. I., no 374, 1961.

(7) ESKINAZI et KRUKA, *J. Eng. Mech. A. S. C. E.*, 88, April 1962, Part I.

(8) BRADSHAW et GEE, British A. R. C. no 22.008, June 1960.

(9) EICHELBRENNER et CARRIÈRE, *Boundary Layer and Flow Control*, Ed. Lachmann, I; Pergamon Press, London, 1961.

(10) PATEL et NEWMANN, McGill Univ. Aero., Report no 5, 1961.

(11) PATEL, *M. Eng. Thesis*, McGill Univ., 1962.

(12) DICKINSON, Résultats non publiés, Laboratoire de Mécanique des Fluides de l'Université Laval.

(13) PARADIS et DICKINSON, Résultats non publiés, N. R. C., Ottawa.

(Laboratoire de Mécanique des fluides, Université Laval, Québec.)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Instabilités des oscillations d'un plasma composite.* Note (*) de Mlle **Nicole Bel**, présentée par M. André Couder.

On se propose d'étudier une généralisation de l'effet de striction, déjà traité par de nombreux auteurs, mais seulement pour un cordon de plasma dans le vide (citons, entre autres : Kruskal et Schwarzschild, 1954; Shafranov, 1957; Kruskal et Tuck, 1958; Simon, 1960; Newcomb et Kaufman, 1961). On examine ici le cas où le vide est remplacé par un plasma possédant des caractéristiques semblables à celles du cordon. Le plasma intérieur est confiné par une couche cylindrique de courant pelliculaire, créant dans le milieu extérieur une composante circulaire du champ magnétique; on suppose qu'il existe également un champ axial dans les deux milieux.

Dans le cadre des hypothèses de la magnétohydrodynamique, on étudie la nature d'une perturbation infinitésimale appliquée au système en équilibre que nous avons décrit. Les conditions aux limites, à l'infini et sur le cylindre, permettent l'écriture d'une équation de dispersion qui donne un critère de stabilité en se restreignant à l'étude de la stabilité marginale.

Les perturbations purement radiales ont déjà été étudiées (N. Bel, 1961) et sont stables pour des valeurs de l'indice polytropique γ telles que

$$1 \leqq \gamma \leqq 4.$$

On envisage maintenant le cas d'une perturbation quelconque dont les composantes, dans un système de coordonnées cylindriques lié à la position de chaque élément de fluide avant perturbation, sont des fonctions de r (r, distance à l'axe du cylindre) multipliées par

$$\exp i(m\theta + kz) + \sigma t.$$

On trouve qu'il existe dans l'espace $\alpha = B_1^2/B_2^2$, $\beta = B_2/H_2$ (B_1 et B_2 représentent respectivement le champ axial dans le cylindre et le milieu extérieur et H_2, le champ circulaire à l'interface) un domaine de stabilité. Quand on étudie séparément le cas $m = 0$ et les cas $m \neq 0$, les perturbations pour lesquelles $m = 1$ (« kink instability » en anglais) semblent les plus instables; elles permettent de délimiter le domaine de stabilité, marqué I sur la figure 1. On met ainsi en évidence le rôle « stabilisateur » des composantes B_1 et B_2 et le rôle « déstabilisateur » de la composante H_2. Les perturbations envisagées sont stables quand la composante circulaire est au plus égale à trois fois environ la composante axiale B_2. Pour des valeurs du rapport B_2/H_2 inférieures à 0,3, la valeur minimale du rapport B_1^2/B_2^2 correspondant à la stabilité augmente rapidement quand B_2/H_2 diminue; égale à 5 environ quand $B_2/H_2 = 0,2$, elle est égale à 10^4 pour $B_2/H_2 = 0,02$.

Le cas particulier $m = 0$ (« sausage instability » en anglais) est instable, quel que soit B_1, si la valeur du champ circulaire à l'interface est supérieure à celle de la composante B_2; il semble être le plus instable dans une certaine région du plan (α petit et β grand).

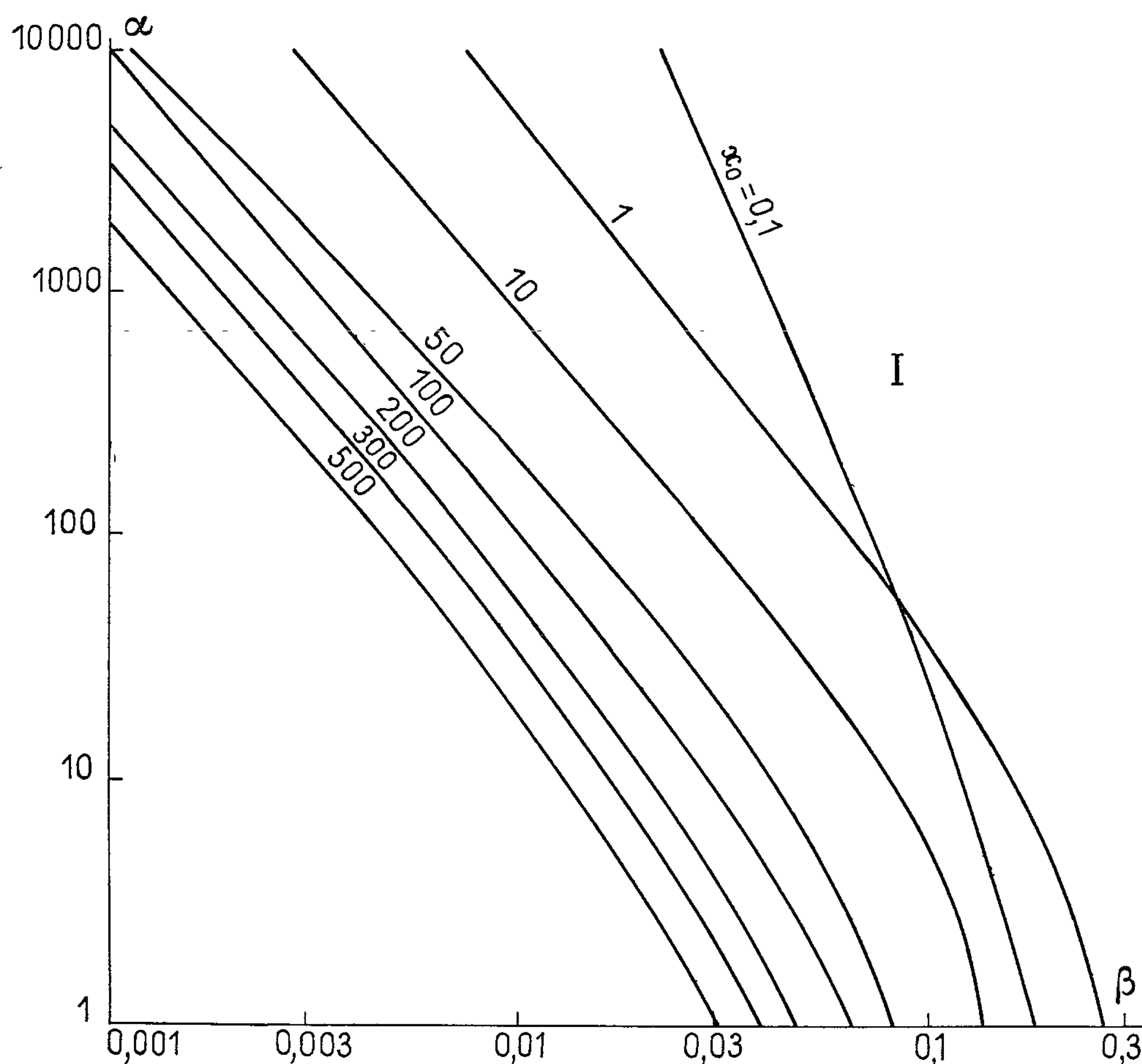


Fig. 1. — $m = 1$, I = domaine de stabilité.
Le paramètre $x_0 = k$R, où R est le rayon du cylindre, est constant le long de chaque courbe.

A l'intérieur du domaine d'instabilité, il est possible, en outre, de préciser le comportement des différentes longueurs d'onde. Les petites longueurs d'onde, dont le comportement est insensible à la valeur de m, sont moins instables quand elles sont plus petites. Les grandes longueurs d'onde ne participent pas à l'instabilité; il en résulte que les longueurs d'onde les plus instables sont les longueurs d'onde moyennes.

L'étude du cas particulier où la composante B_2 est nulle, montre que les perturbations pour lesquelles $m = 1$ sont instables, tandis que pour $m=2$ ou 3, il y a stabilité si la composante B_1 est suffisamment grande par rapport à la composante circulaire H_2.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) N. Bel, *Comptes rendus des conférences sur la physique des plasmas*, Salzbourg, 1961.
(2) I. B. Bernstein, E. A. Frieman, M. D. Kruskal et R. M. Kulsrud, *Proc. Roy. Soc.*, A, 244, 1958, p. 17.
(3) M. D. Kruskal et M. Schwarzschild, *Proc. Roy. Soc.*, A, 223, 1954, p. 348.
(4) M. D. Kruskal et J. L. Tuck, *Proc. Roy. Soc.*, A, 245, 1958, p. 222.
(5) W. Newcomb et A. N. Kaufman, *Phys. Fluids*, 4, 1961, p. 314.
(6) V. D. Shafranov, *J. Nucl. Energy*, 2, 1957, p. 86.
(7) R. Simon, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 46, 1960, p. 674.

(*Institut d'Astrophysique de Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le théorème de Wigner-Eckart généralisé.* Note (*) de M. **Pierre Hillion**, présentée par M. Louis de Broglie.

A partir d'une Note précédente (¹), on donne diverses extensions du théorème de Wigner-Eckart.

1. R_3^* désigne le sous-groupe des éléments $\{a, \bar{a}^\dagger\}$ du complexifié $SL(2, c)^*$ du groupe unimodulaire SL (2, c) [la barre est pour la conjugaison complexe et $a^\dagger = (a^{-1})^\dagger$].

Si $\check{J}_i^+$, $\check{J}_i^-$ $(i = 1, 2, 2)$ sont les opérateurs de l'algèbre de Lie de R_3^*, on a

$$(1)\qquad [\check{J}_i^+, \check{J}_j^+] = \varepsilon_{ijk}\check{J}_k^+, \qquad [\check{J}_i^-, \check{J}_j^-] = \varepsilon_{ijk}\check{J}_k^-, \qquad [\check{J}_i^+, \check{J}_j^-] = 0.$$

Une représentation de cette algèbre est fournie par les matrices $J_i^\pm$ d'éléments

$$(2)\qquad \begin{cases} \langle j_1^\pm, m_1^\pm \mid J_3^\pm \mid j_2^\pm, m_2^\pm \rangle = m_1^\pm \,\delta_{j_1^\pm j_2^\pm}, \\ \langle j_1^\pm, m_1^\pm \mid J_\varepsilon^\pm \mid J_2^\pm, m_2^\pm \rangle = \sqrt{(j_1^\pm + \varepsilon m_1^\pm + 1)(j_1^\pm - \varepsilon m_1^\pm)}\,\delta_{j_1^\pm j_2^\pm}\,\delta_{m_1^\pm, m_1^\pm + \varepsilon 1}, \end{cases}$$

avec

$$J_\varepsilon = J_1 + i\varepsilon J_2, \qquad \varepsilon = \pm, \qquad -j^\pm \leq m^\pm \leq j^\pm,$$

où j^+, j^- sont des entiers ou demi-entiers positifs et $|j^+, j^-, m^+, m^-\rangle$ les états propres des opérateurs $\check{J}_i^+\check{J}_i^+$, $\check{J}_i^-\check{J}_i^-$, $\check{J}_3^+$, $\check{J}_3^-$.

Si $\mathcal{D}_{l^+,l^-}(R_3^*)$ sont les représentations finies de R_3^*, un tenseur $T_{m^+,m^-}^{l^+,l^-}$ de rang $l^+ + l^-$ est un ensemble de $(2l^+ + 1)(2l^- + 1)$ éléments tels que

$$(3)\qquad O(R_3^*)\,T_{m^+,m^-}^{l^+,l^-}\,O^{-1}(R_3^*) = \sum_{m^+=-l^+}^{l^+}\ \sum_{m^-=-l^-}^{l^-} [\mathcal{D}_{l^+,l^-}(R_3^*)]_{m'^+,m'^-}^{m^+,m^-}\, T_{m^+,m^-}^{l^+,l^-},$$

où $O(R_3^*)$ est la représentation de R_3^* dans l'espace sur lequel opère $T_{m^+,m^-}^{l^+,l^-}$. Il en découle

$$(4)\qquad \begin{cases} [J_3^\pm, T_{m^+,m^-}^{l^+,l^-}] = m^\pm T_{m^+,m^-}^{l^+,l^-}, \\ [J_\varepsilon^+, T_{m^+,m^-}^{l^+,l^-}] = \sqrt{(l^+ + \varepsilon m^+ + 1)(l^+ - \varepsilon m^+)}\, T_{m^+ + \varepsilon 1, m^-}^{l^+,l^-}, \\ [J_\varepsilon^-, T_{m^+,m^-}^{l^+,l^-}] = \sqrt{(l^- + \varepsilon m^- + 1)(l^- - \varepsilon m^-)}\, T_{m^+, m^- + \varepsilon 1}^{l^+,l^-}. \end{cases}$$

Dans un travail antérieur (¹) on a étendu à R_3^*, le théorème de Wigner-Eckart, qui s'énonce alors

$$(5)\qquad \begin{aligned} &\langle j_1^+, m_1^+, j_1^-, m_1^- \mid T_{m^+,m^-}^{l^+,l^-} \mid j_2^+, m_2^+, j_2^-, m_2^- \rangle \\ &\quad = \frac{\langle j_1^+ \| T_{m^+,m^-}^{l^+,l^-} \| j_2^+ \rangle\, (j_2^+, l^+, j_1^+, m_1^+ \mid j_2^+, m_2^+, l^+, m^+)}{\sqrt{2j_1^+ + 1}\,\sqrt{2j_1^- + 1}} \\ &\quad + \frac{\langle j_1^- \| T_{m^+,m^-}^{l^+,l^-} \| j_2^- \rangle\, (j_2^-, l^-, j_1^-, m_1^+ \mid j_2^-, m_2^-, l^-, m^-)}{\sqrt{2j_1^+ + 1}\,\sqrt{2j_1^- + 1}}, \end{aligned}$$

où $(j_2, l, j_1, m_1 \mid j_2, m_2, l, m)$ sont les paramètres de Clebsch-Gordan.

2. Les matrices (2) sont aussi une représentation de l'algèbre de Lie du premier groupe des paramètres P_1 isomorphe [(2), (3)] à R_3^*. Désignons par $J_i'^{\pm}$ les matrices correspondantes du second groupe des paramètres P_2 antiisomorphe [(2), (3)] à R_3^*, et représentations des opérateurs $\check{J}_i'^{\pm}$ qui satisfont aux relations

$$(1') \qquad [\check{J}_i'^{+}, \check{J}_j'^{+}] = -\varepsilon_{ijk}\check{J}_k'^{+}, \qquad [\check{J}_i'^{-}, \check{J}_j'^{-}] = -\varepsilon_{ijk}\check{J}_k'^{-}, \qquad [\check{J}_i'^{+}, \check{J}_j'^{-}] = 0.$$

[Si l'on paramétrise R_3^* à l'aide d'angles d'Euler complexes ω^+, ω^- $(=\overline{\omega}^+)$, alors (4) $\check{J}_i'(\omega^{\pm}) = -\check{J}_i(-\omega^{\pm})$.]

On sait que les éléments de P_1 et P_2 commutent [(2), (3)] ($\check{J}_i^{\pm}$, $\check{J}'^{\pm}$ sont respectivement les opérateurs infinitésimaux des translations gauches et droites sur le groupe), donc

$$[\check{J}_i'^{\pm}, \check{J}_j^{\pm}] = 0 \qquad \text{en outre} \quad \check{J}_i'^{\pm}\check{J}_i'^{\pm} = \check{J}_i^{\pm}\check{J}_i^{\pm},$$

$j^+, j^-, m'^+, m'^-\rangle$ désignant les états propres de $\check{J}_i'^{-}\check{J}_i'^{-}$, $\check{J}_i'^{+}\check{J}_i'^{+}$, $\check{J}_3'^{+}$, $\check{J}_3'^{-}$, on obtient une représentation de l'algèbre (1′), par les matrices $J_i'^{\pm}$ d'éléments

$$(2') \quad \begin{cases} \langle j_1^{\pm}, m_1'^{\pm} | J_3'^{\pm} | j_2^{\pm}, m_2'^{\pm} \rangle = m_1'^{\pm}\,\delta_{j_1^{\pm} j_2^{\pm}}, \\ \langle j_1^{\pm}, m_1'^{\pm} | J_\varepsilon'^{\pm} | j_2^{\pm}, m_2'^{\pm} \rangle = -\sqrt{(j_1^{\pm} - \varepsilon m_1'^{\pm} + 1)(j_1^{\pm} + \varepsilon m_1'^{\pm})}\,\delta_{j_1^{\pm} j_2^{\pm}}\,\delta_{m_1'^{\pm} m_1'^{\pm} - \varepsilon 1}. \end{cases}$$

On notera les différences entre (2) et (2′).

Si $T^{l+,l-}_{m'+,m'-}$ est un tenseur tel qu'on ait

$$(3') \qquad O'(R_3^*)\, T^{l+,l-}_{m'+,m'-}\, O'^{-1}(R_3^*) = \sum_{m'+=-l+}^{l-} \sum_{m'-=-l-}^{l+} [\mathcal{D}_{l+,l-}(R_3^*)]^{m'+m'-}_{m+,m-}\, T^{l+,l-}_{m'+,m'-},$$

alors

$$(4') \quad \begin{cases} [J_3'^{\pm}, T^{l+,l-}_{m'+,m'-}] = m'^{\pm}\, T^{l+,l-}_{m'+,m'-}, \\ [J_\varepsilon'^{+}, T^{l+,l-}_{m'+,m'-}] = -\sqrt{(l^+ - \varepsilon m'^+ + 1)(l^+ + \varepsilon m'^+)}\, T^{l+,l-}_{m'+-\varepsilon 1,m'-}, \\ [J_\varepsilon'^{-}, T^{l+,l-}_{m'+,m'-}] = -\sqrt{(l^- - \varepsilon m'^- + 1)(l^- + \varepsilon m'^-)}\, T^{l+,l-}_{m'+,m'--\varepsilon 1}, \end{cases}$$

et le théorème de Wigner-Eckart s'écrit

$$(5') \qquad \begin{aligned} &\langle j_1^+, m_1'^+, j_1^-, m_1'^- | T^{l+,l-}_{m'+,m'-} | j_2^+, m_2'^+, j_2^-, m_2'^- \rangle \\ &= \frac{\langle j_1^+ \| T^{l+,l-}_{m'+,m'-} \| j_2^+ \rangle (j_2^+, l^+, j_1^+, m_1'^+ | j_2^+, m_2'^+, l^+, m'^+)}{\sqrt{2j_1^+ + 1}\sqrt{2j_1^- + 1}} \\ &\quad + \frac{\langle j_1^- \| T^{l+,l-}_{m'+,m'-} \| j_2^- \rangle (j_2^-, l^-, j_1^-, m_1'^- | j_2^-, m_2'^-, l^-, m'^-)}{\sqrt{2j_1^+ + 1}\sqrt{2j_1^- + 1}}. \end{aligned}$$

3. Considérons alors un tenseur $T^{l+,l-,k+,k-}_{m+,m-,m'+,m'-}$, ensemble de $(2l^+ + 1)(2l^- + 1) \times (2k^+ + 1)(2k^- + 1)$ éléments dont les transformations sous le groupe (5) $O(R_3^*) \times O'(R_3^*)$ découlent de (3) et (3′), on a alors une extension triviale du théorème de Wigner-Eckart :

$$\begin{aligned} &\langle j_1^+, m_1^+, j_1^-, m_1^-, i_1^+, m_1'^+, i_1^-, m_1'^- | T^{l+,l-,k+,k-}_{m+,m-,m'+m'-} | j_2^+, m_2^+, j_2^-, m_2^-, i_2^+, m_2'^+, i_2^-, m_2'^- \rangle \\ &= \{(5)\} + \{(5')\}, \end{aligned}$$

. . . .

où l'on a désigné symboliquement par $\{(5)\}$ et $\{(5')\}$ les seconds membres de (5) et (5') avec $T^{l+,l-,k+,k-}_{m+,m-,m'+,m'-}$ entre les doubles barres.

4. Les opérateurs $\check{S}'_i = \check{J}'^{+}_i + \check{J}'^{-}_i$ sont réels et satisfont l'algèbre de Lie du groupe unimodulaire unitaire SU (2). Si $| s', \mu' \rangle$ (s' entier ou demi-entier positif et $-s' \leqq \mu' \leqq s'$) sont les états propres de $\check{S}'_i \check{S}'_i$, et $\check{S}'_3$, les éléments de matrice des représentations de cette algèbre sont

$$(2'')\qquad \begin{cases} \langle s'_1, \mu'_1 | S'_3 | s'_2, \mu'_2 \rangle = \mu'_1, \delta_{s'_1 s'_2}, \\ \langle s'_1, \mu'_1 | S'_\varepsilon | s'_2, \mu'_2 \rangle = -\sqrt{(s'_1 - \varepsilon_1 \mu'_1 + 1)(s'_1 + \varepsilon \mu'_1)}\, \delta_{s'_1 s'_2}\, \delta_{\mu'_1, \mu'_1 - \varepsilon 1}, \end{cases}$$

Pour un tenseur, $T^{t'}_{\nu'}$ tel que

$$(3'')\qquad O(R_3)\, T^{t'}_{\nu'}\, O^{-1}(R_3) = \sum_{\nu'} [\mathcal{D}_{t'}(R_3)]^{\nu'}_{\mu} T^{t'}_{\nu'},$$

où $\mathcal{D}_{t'}(R_3)$ sont les représentations de SU (2), on a le théorème usuel de Wigner-Eckart :

$$(5'')\qquad \langle s'_1, \mu'_1 | T^{t'}_{\nu'} | s'_2, \mu'_2 \rangle = \frac{\langle s'_1 \| T^{t'}_{\nu'} \| s'_2 \rangle (s'_1, t', s'_1, t'_1 | s'_2, \mu'_2, t', \nu')}{\sqrt{2 s'_1 + 1}}.$$

Soit le tenseur $T^{l+,l-,t'}_{m+,m-,\mu'}$, ensemble de $(2\,l^+ + 1)(2\,l^- + 1)(2\,s' + 1)$ éléments dont les lois de transformation sous le groupe $O(R^*_3) \times O(R_3)$ découlent de (3) et (3''), on obtient encore de façon triviale, l'extension suivante du théorème de Wigner-Eckart :

$$\langle j^+_1, m^+_1\, j^-_1, m^-_1, s'_1, \mu'_1 | T^{l+,l-,s'}_{m+,m+,m'} | j^+_2, m^+_2, j^-_2, m^-_2, s'_2, \mu'_2 \rangle = \{(5)\} + \{(5'')\}$$

où $\{(5)\} + \{(5'')\}$ est aussi une écriture symbolique pour désigner les seconds membres de (5) et (5'') avec $T^{l+,l-,s'}_{m+,m-,m'}$ entre les doubles barres.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) P. Hillion, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1004.

(2) É. Cartan, *La théorie des groupes finis et continus*, Gauthier-Villars, Paris, 1951.

(3) G. Racah, *Group theory and spectroscopy*, C. E. R. N., Report 61.8.

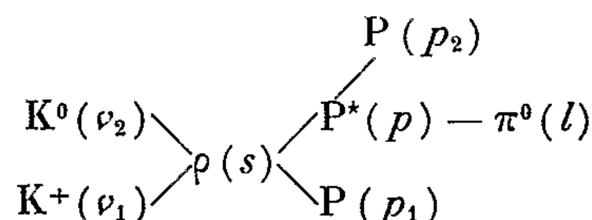
(4) C. Van Winter, *Thèse*, Groningen, 1957.

(5) $O(R^*_3) \times O'(R^*_3)$ est une représentation du groupe appelé par Halbwachs et Souriau bilatéral de O (3 *c*).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Diffusion des mésons* K^+ *sur les protons à la résonance* 3/2. Note (*) de Mlle **Gisèle Bordes**, présentée par M. Francis Perrin.

Calcul de la section efficace différentielle de diffusion inélastique K^+P au voisinage de la résonance 3/2, à l'aide de la méthode de factorisation dans le modèle isobarique, établie dans une Note précédente (1).

Nous utilisons pour obtenir une valeur de la section efficace différentielle $d^2\sigma_{K^++P\to K^0+\pi^++P}/dW^2\,d\Omega$ le calcul du graphe suivant :



Ce calcul est valable avec les approximations suivantes :

1° Nous avons négligé les termes de Born et leur interférence avec la résonance;

2° Nous admettons que l'interaction $K^+K^0PP^*$ est produite par l'échange du méson ρ ($J = 1^-$).

Dans l'application que nous avons faite de ce calcul à l'expérience d'Eberhard et ses collaborateurs, il n'y a pas lieu de tenir compte du K^* qui est éliminé par la méthode utilisée par Eberhard et Pripstein (2).

Nous effectuons le calcul avec la méthode exposée dans la Note (1), les calculs sont ici plus longs à cause de la forme du propagateur de spin 3/2.

Les couplages sont les suivants :

$$(1)\quad \begin{cases} \mathcal{L}_{N\pi N^*} = -\dfrac{g}{M}\overline{N}^{\alpha i}_{\mu\beta} N^{\alpha}_{\beta}\,\partial_\mu \pi_i + hc, & \dfrac{g^2}{4\pi} = 22; \\ \mathcal{L}_{N^*N\rho} = -\dfrac{\Lambda_1}{M}\overline{N}^{\alpha i}_{\mu\beta}(\gamma_\nu\gamma_5)_{\beta\alpha} N^{\alpha}_{\sigma} B^i_{\mu\nu}, & \text{où } B^i_{\mu\nu} = \partial_\nu \rho^i_\mu - \partial_\mu \rho^i_\nu; \\ \mathcal{L}_{\overline{K}K\rho} = i\Lambda_2\left(\overline{K}\dfrac{\tau_i}{2}\partial_\sigma K - \partial_\sigma \overline{K}\dfrac{\tau_i}{2}K\right)\rho^i_\sigma, \end{cases}$$

M est la masse du nucléon.

Le propagateur de spin 3/2 renormalisé est

$$\Delta'_{\mu\nu} = \left(\frac{-i}{(2\pi)^4}\right) P^{\frac{3}{2}}_{\mu\nu}(p)\,\frac{1}{p^2 + M^{*2} - iC_1\left(i\gamma p - \sqrt{-p^2}\right)},$$

où

$$P^{\frac{3}{2}}_{\mu\nu}(p) = \left(\delta_{\mu\nu} - \frac{1}{3}\gamma_\mu\gamma_\nu - \frac{i}{3\sqrt{-p^2}}(\gamma_\mu p_\nu - \gamma_\nu p_\mu) - \frac{2}{3p^2}p_\mu p_\nu\right)\left(i\gamma p - \sqrt{-p^2}\right)$$

est tel que

$$(2)\quad \gamma_\mu P^{\frac{3}{2}}_{\mu\nu} = P^{\frac{3}{2}}_{\mu\nu}\gamma_\nu = p_\mu P^{\frac{3}{2}}_{\mu\nu} = p_\nu P^{\frac{3}{2}}_{\mu\nu} = 0.$$

Le seul terme de la polarisation du vide qui contribue à $\Delta'_{\mu\nu}$ a la forme $C_1\delta_{\mu\nu}$, où

$$C_1 \equiv i\gamma p\, \varepsilon_1(p^2) + \varepsilon_2(p^2) = \frac{g^2}{4\pi M^2}\frac{1}{6}\frac{|\vec{q}|^3}{\sqrt{-p^2}}\left[i\gamma p \frac{E}{\sqrt{-p^2}} - M\right],$$

$\vec{q}$ est l'impulsion du π final dans le système du centre de masse (πP), $E = \sqrt{\vec{q}^2 + M^2}$. On obtient aisément l'expression de la partie imaginaire du propagateur en mettant celui-ci sous la forme spectrale

$$\Delta'_{\mu\nu} = \frac{-i}{(2\pi)^4} d_{\mu\nu}(p) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{R(a)}{i\gamma p + a - i\varepsilon}\, da,$$

où

$$R(a) = \frac{1}{\pi}\frac{2a(a+|a|)(-\varepsilon_1 a + \varepsilon_2)}{(-a^2 + M^{*2})^2 + 2a(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 a)^2(a+|a|)}$$

et, en utilisant l'identité

$$\delta(i\gamma p + a) = (i\gamma p - a)\,\delta(p^2 + a^2) = (i\gamma p - a)\frac{\delta(a + \sqrt{-p^2}) + \delta(a - \sqrt{-p^2})}{2|a|}$$

et le fait que

$$R(-\sqrt{-p^2}) = 0.$$

Finalement,

$$\text{Im}\,\Delta'_{\mu\nu} = \left(\frac{-i}{(2\pi)^4}\right) d_{\mu\nu}(p)\left(-i\gamma p + \sqrt{-p^2}\right)\frac{\eta}{(p^2 + M^{*2})^2 + \eta^2},$$

$$\begin{aligned}\eta &= 2\sqrt{-p^2}\left(\varepsilon_2 - \sqrt{-p^2}\,\varepsilon_1\right)\\ &= \frac{g^2}{4\pi M^2}\frac{|\vec{q}|^3}{3}(M+E)\\ &\equiv \frac{W}{\tau(W)},\end{aligned}$$

où $\tau(W)$ est le temps de vie d'un N^* de masse W.

La section efficace différentielle de diffusion K^+P dans le système du centre de masse s'écrit alors

$$\frac{d\sigma}{dW^2 d\Omega} = \frac{1}{(2\pi)^2}\left\{\frac{\Lambda_1^2\Lambda_2^2}{3M^2E_{tot}^2}\left|\frac{\vec{\rho}_2}{\vec{p}_1}\right|,\ K(p_1, \rho_1, \rho_2, p)\right\}\frac{1}{(s^2+\mu^2)^2}\rho(W^2),$$

avec

$$\rho(W^2) = \frac{1}{\pi}\frac{\eta}{(W^2 - M^{*2})^2 + \eta^2},$$

où E_{tot} est l'énergie totale (K^+, P) dans leur système du centre de masse, μ la masse du ρ, $s = \rho_1 - \rho_2$, p_1, ρ_1, ρ_2, p les quadri-impulsions du proton entrant du K^+ et du K^0, et du p^*,

$$\begin{aligned}K(p_1, p, \rho_1, \rho_2) = \Big\{&(WM - \underline{p}\cdot\underline{p}_1)(m_K^4 - (\underline{\rho}_1\cdot\underline{\rho}_2)^2)\\ &+ \frac{(\underline{p}_1\cdot\underline{p})}{W^2}\left[m_K^2((\underline{\rho}_1\cdot\underline{p})^2 + (\underline{\rho}_2\cdot\underline{p})^2) + 2(\underline{\rho}_1\cdot\underline{\rho}_2)(\underline{\rho}_1\cdot\underline{p})(\underline{\rho}_2\cdot\underline{p})\right]\\ &- m_K^2((\underline{\rho}_1\cdot\underline{p}_1)(\underline{\rho}_1\cdot\underline{p}) + (\underline{\rho}_2\cdot\underline{p}_1)(\underline{\rho}_2\cdot\underline{p}))\\ &\qquad - (\underline{\rho}_1\cdot\underline{\rho}_2)((\underline{\rho}_1\cdot\underline{p}_1)(\underline{\rho}_2\cdot\underline{p}) + (\underline{\rho}_2\cdot\underline{p}_1)(\underline{\rho}_1\cdot\underline{p}))\Big\}.\end{aligned}$$

Cette section efficace s'exprime enfin en fonction des énergies E_p, E_{p^*}, ω_{K^+}, ω_{K^0}, du module de l'impulsion entrante $|\vec{p}_1|$, de l'impulsion sortante $|\vec{p}_2|$, et de l'angle θ entre le K^+ entrant et le P^* sortant :

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dW^2} = & \frac{1}{(2\pi)^2}\left(\frac{\Lambda_1^2\Lambda_2^2}{3(\mu^2 - 2m_K^2 + 2AB\cos\theta + 2(\omega_{K^+})(\omega_{K^0}))^2}\right)\left(\frac{1}{E_{tot}^2 M^2}\right)\left|\frac{B}{A}\right| \\
& \times \Big\{ [m_K^4 - (\alpha\cos\theta + \omega_{K^+}\omega_{K^0})^2](WM + \alpha\cos\theta + E_p E_{p^*}) \\
& \quad + \frac{(-\alpha\cos\theta - E_p E_{p^*})}{W^2} \\
& \quad\quad \times [m_K^2(\alpha\cos\theta - \omega_{K^+}E_{p^*})^2 + (B^2 + \omega_{K^0}E_{p^*})^2 m_K^2 \\
& \quad\quad\quad + 2(\alpha\cos\theta + \omega_{K^+}\omega_{K^0})(\alpha\cos\theta - \omega_{K^+}E_{p^*})(B^2 + \omega_{K^0}E_{p^*})] \\
& \quad + m_K^2[(A^2 + (\omega_{K^+})(E_p))(\alpha\cos\theta - (\omega_{K^+})(E_{p^*})) \\
& \quad\quad\quad + (\alpha\cos\theta - \omega_{K^0}E_p)(B^2 + \omega_{K^0}E_{p^*})] \\
& \quad + (\alpha\cos\theta + \omega_{K^+}\omega_{K^0})[(A^2 + \omega_{K^+}E_p)(B^2 + \omega_{K^0}E_{p^*}) \\
& \quad\quad\quad + (\alpha\cos\theta - \omega_{K^0}E_p)(\alpha\cos\theta - (\omega_{K^+})(E_{p^*}))]\Big\},
\end{aligned}$$

$$\alpha = AB, \qquad A = |\vec{p}_1|, \qquad B = |\vec{p}_2|.$$

On peut améliorer cette formule en introduisant des facteurs de forme aux différents vertex.

Nous donnons dans un autre article (³) la courbe représentant l'expression K (cos θ) et la comparons aux résultats expérimentaux de P. Eberhard et coll. (⁴).

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(¹) G. Bordes et B. Jouvet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1007.

(²) P. Eberhard et M. Pripstein, *Physics Letters*, 10, 1963, p. 351.

(³) B. Jouvet, J.-M. Abillon et G. Bordes, *Physics Letters*, 5, 1963.

(⁴) J. Crussard, J. Duboc, N. H. Duong, P. Eberhard, R. George, V. P. Henri, F. Lévy, J. Poyen, M. Pripstein et J. A. Tran, *Physics Letters*, 5, 1963.

ACOUSTIQUE. — *Mesure de l'intensité acoustique dans l'eau, étalonnage de sondes thermoélectriques.* Note (*) de Mme **Geneviève Morand**, MM. **Maurice Meton** et **Gérard Lejeune**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Pour étalonner, dans l'eau, à différentes fréquences les sondes précédemment décrites ([1]), nous avons fait presque exclusivement des mesures calorimétriques.

L'appareillage utilisé est schématisé sur la figure 1. Le faisceau ultrasonore émis par un quartz placé sous la cuve, se propage suivant l'axe du récipient; il traverse une fenêtre transparente et arrive sur un corps absorbant de forme conique de demi-angle au sommet de 45°. Au niveau du cône absorbant (en résine époxy), l'énergie acoustique est transformée en énergie calorifique. Cette dernière est évacuée grâce à un serpentin parcouru par un courant d'eau, de sorte qu'on travaille à une température voisine de la température ambiante. Des thermocouples placés aux orifices d'entrée et de sortie du serpentin permettent de mesurer l'élévation de température de l'eau de refroidissement. Connaissant le débit, on calcule la quantité de chaleur évacuée par unité de temps. [On peut aussi calculer cette puissance à partir de la valeur de l'effort vertical auquel est soumis le cône; il n'y a alors pas lieu de tenir compte d'un éventuel pouvoir réflecteur de la surface conique ([2]).]

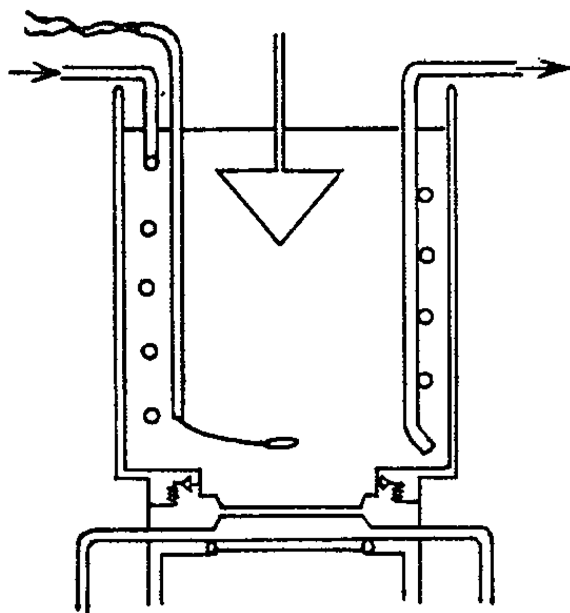


Fig. 1.

On sait qu'il est pratiquement impossible de créer dans un liquide, entre un quartz et un corps absorbant, un faisceau d'ondes planes progressives ayant une perfection suffisante. Les résultats obtenus sur ce point par Segard et Pouliquen ([3]) bien que très intéressants, confirment cette

impossibilité. Le faisceau étalon que nous avons utilisé a donc simplement une assez bonne symétrie cylindrique.

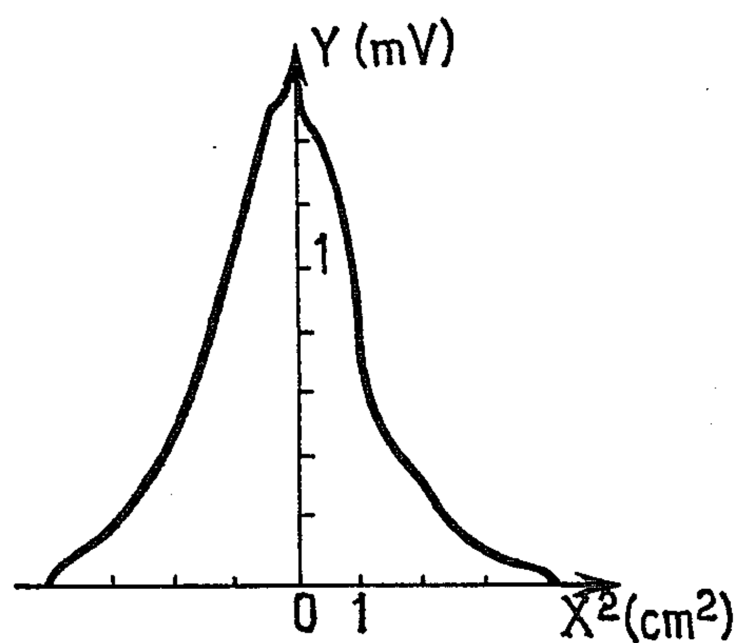


Fig. 2.

Suivant une méthode classique, décrite en particulier par Degrois [4], on déplace la partie sensible de la sonde suivant un diamètre du faisceau ou mieux, suivant plusieurs diamètres. On trace alors la courbe donnant

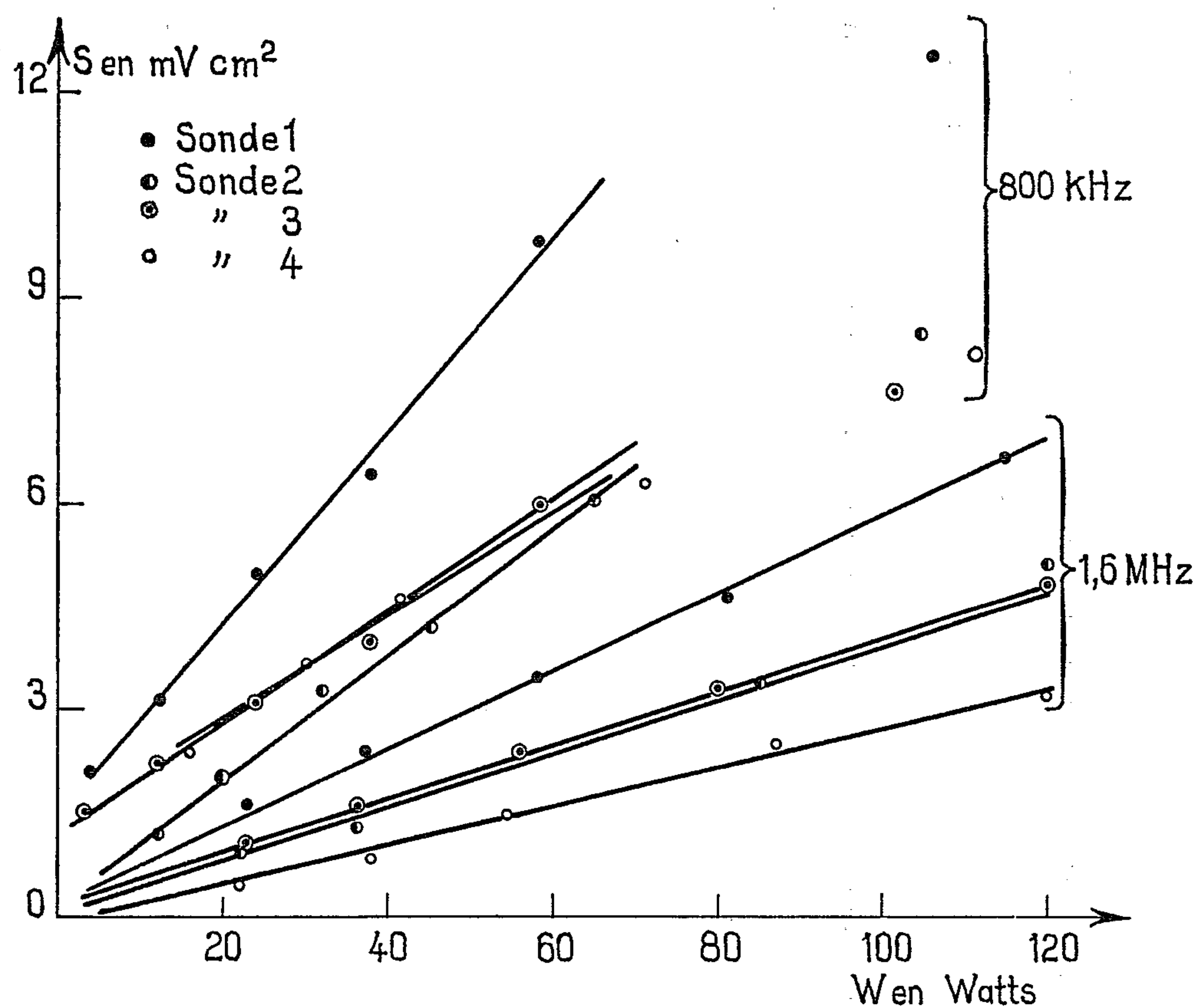


Fig. 3.

l'indication de la sonde lue sur un millivoltmètre en fonction du carré de la distance à l'axe du faisceau. Cette courbe délimite, avec l'axe des abscisses une surface fermée dont l'aire S est fonction de la sensibilité de la sonde. K est exprimé en $W/cm^2.mV$. La figure 2 donne l'allure des courbes obtenues.

Dans le domaine où la réponse de la sonde est linéaire, on a $K = (2/\pi)(W/S)$. On peut délimiter l'étendue d'un tel domaine, en effectuant pour chaque sonde une série de mesures à différentes valeurs de la puissance acoustique W, des plus faibles aux plus fortes possibles.

Les courbes (*fig.* 3) résultent de mesures effectuées sur quatre sondes de diamètres respectifs : nº 1 : 5,2 mm; nº 2 : 2,9 mm; nº 3 : 2,3 mm;

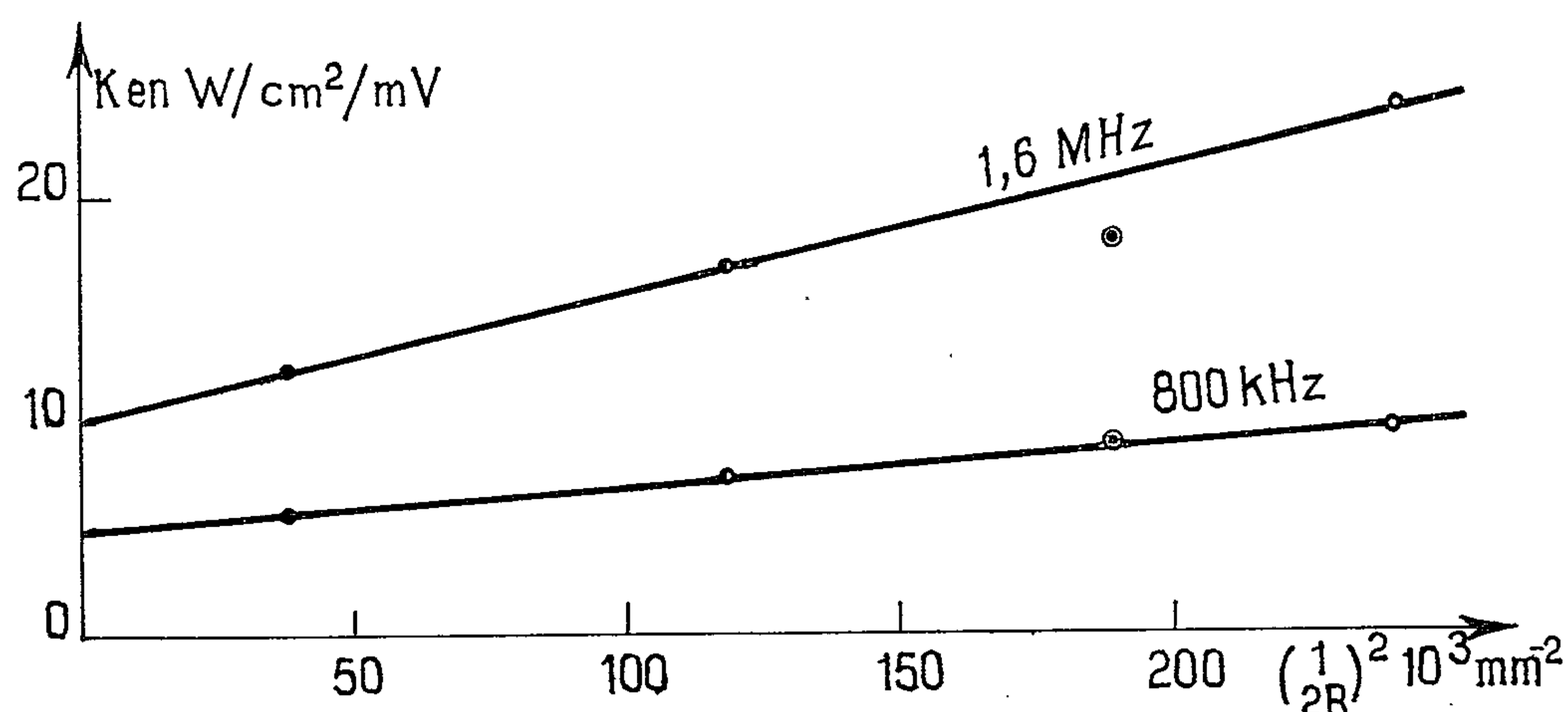


Fig. 4.

nº 4 : 2,0 mm et sont relatives aux fréquences 1,6 MHz et 800 kHz. Nous avons en ordonnées l'aire S, en abscisses la puissance émise (mesure calorimétrique).

A 1,6 MHz, la réponse des sondes paraît parfaitement linéaire. L'intensité acoustique passe de zéro au bord du faisceau, à 45 W/cm^2 environ dans l'axe, pour une puissance émise maximale.

A 800 kHz la linéarité est encore assez bonne; mais on remarque que les droites obtenues passent au-dessus du point correspondant à la puissance maximale d'émission et, ce qui est inattendu, au-dessus de l'origine.

Quelques mesures effectuées à 400 kHz, montrent que le domaine de réponse linéaire est plus restreint.

L'étude de la sensibilité des sondes en fonction du diamètre des sphérules tend à montrer que le coefficient K est proportionnel à $(1/2R)^2$ (*fig.* 4). Ce qui permettrait de conclure, si l'on admet la théorie développée par Pinoir ([5]), que le coefficient de conductibilité thermique superficielle est très grand devant le coefficient de conductivité volumique de la résine

employée (le Stycast 265 en l'occurrence). Il faut noter que toutes ces mesures ont été parfaitement reproductibles pendant tout le temps d'utilisation de la sonde.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) G. Morand, M. Meton et G. Lejeune, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1018.
(2) R. Lucas et Grosseti, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 458.
(3) N. Segard et J. Pouliquen, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3020.
(4) M. Degrois, *Annales des Télécommunications, Cahiers d'acoustique*, 9, n° 4, 1954, p. 63.
(5) R. Pinoir, *J. Chim. Phys.*, n° 10, 1947, p. 254.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e
et *D. M. A., C. E. R. A. M.*, 36, *Fort d'Aubervilliers.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Méthodes de recherche systématique de puits magnétiques.* Note (*) de M. **Jean Andreoletti**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude de la stabilité d'un plasma de faible pression dans un champ magnétique fort montre [(1), (2)] l'intérêt de « puits magnétiques », c'est-à-dire de champs tels qu'il existe un volume fini à l'intérieur duquel la densité d'énergie $B^2/2\mu_0$ présente un minimum. On établit deux méthodes permettant de rechercher ces champs de manière systématique.

Méthode des tubes centraux. — C'est une méthode locale s'appuyant sur les propriétés géométriques infinitésimales d'un champ magnétique dans le vide au voisinage d'un minimum différent de zéro.

Centre; tube central. — On introduit d'abord les définitions suivantes :

— Le « centre d'un puits magnétique » est l'ensemble des points du domaine intérieur $(B \neq 0$ et $\vec{j} = 0)$ où la densité d'énergie magnétique est minimale.

— Un « tube central » est un tube de flux magnétique infinitésimal ($d\Phi$) autour d'une ligne magnétique passant par un point du centre.

Structure du centre; structure d'un tube central. — On montre les propriétés géométriques suivantes :

— Le centre d'un puits magnétique est un espace à une dimension au plus; c'est-à-dire une courbe, qui, éventuellement, peut se réduire à un point, ou à un ensemble de points isolés.

— La racine (voisinage du centre) d'un tube central a une forme résultant de l'application à un tube cylindrique d'un champ de déformation pur perpendiculaire à l'axe de ce tube, et d'amplitude proportionnelle à la distance longitudinale algébrique.

On distingue les « faces difluence » d'un tube central, présentant une difluence pure des lignes magnétiques sans cisaillement, et les « faces cisaillement » présentant un cisaillement pur des lignes magnétiques sans difluence. Ces deux types de faces correspondent respectivement à des directions ayant entre elles un angle de $\pi/4$.

Restrictions topologiques. — On limite le champ de recherche en éliminant du problème toutes les topologies d'une complexité supérieure à celle du tore; ceci revient à supposer que le centre est une courbe d'un seul tenant homotope à un point. Le centre sera donc soit un point, soit une courbe déductible d'un cercle par déformation continue.

Construction systématique de puits magnétiques. — La recherche des divers types de puits magnétiques se fera en choisissant de manière systématique, à partir des possibilités les plus simples et les plus symétriques, le centre et le mode de rangement des tubes centraux le long de celui-ci. Les propriétés géométriques qu'on en déduit permettent de caractériser la classe corres-

pondante de puits possibles parmi l'ensemble des champs $\overline{B}$ tels que $\overline{B} = \nabla\psi$ avec $\nabla^2\psi = 0$. Pour vérifier que la possibilité d'existence ainsi détectée est bien remplie, il suffit ensuite de trouver un exemple analytique possédant les propriétés géométriques de cette classe, et montrant par le calcul la propriété de puits.

A. Le centre se réduit a un point. — Le problème du rangement des tubes centraux disparaît puisqu'il n'y a dans ce cas qu'un seul tube central. La structure géométrique du champ est analogue à celle d'un tube central.

— Exemple analytique :

$$\psi = z + \beta^2\left(\frac{z^3}{3} - z\frac{x^2+y^2}{2}\right) + \alpha\left(\frac{x^2}{2} - \frac{y^2}{2}\right).$$

Remarque. — On montre qu'un système de courants ayant les mêmes propriétés de symétrie que la racine d'un tube central [le produit d'une rotation de $\pi/2$ autour de l'axe, par une symétrie par rapport au plan médian, est équivalent à un changement de sens de $\overline{B}$ (et des courants sources)] produit un champ magnétique dont les composantes sont, à l'ordre 2 dans les coordonnées x, y, z autour du point central (intersection des deux plans de symétrie des bobines et du plan médian), du même type que celles trouvées pour un tube central.

B. Le centre ne se réduit pas a un point. — Les possibilités de rangement présentant le plus de symétrie sont celles où les faces d'accouplement (faces communes à deux tubes centraux contigus) sont indépendantes de l'abscisse s le long de la courbe centre, et ensuite celles où elles en dépendent périodiquement.

a. Tubes centraux accouplés constamment (*indépendamment de s*) *par des faces difluence.* — Les propriétés géométriques qu'on déduit montrent deux classes possibles, symétriques de révolution, l'une à tubes centraux radiaux, l'autre à tubes centraux non radiaux (composante azimutale B_θ non nulle).

— Exemples analytiques :

$$\psi = \left(\frac{r^2}{2} - z^2\right) - \lambda^2 \operatorname{ch} z\, J_0(r) \qquad \text{(type radial)},$$

$$\psi = \left(\frac{r^2}{2} - z^2\right) + a^2\theta \qquad \text{(type spiral)}.$$

b. Tubes centraux accouplés constamment (*indépendamment de s*) *par des faces cisaillement.* — Les propriétés géométriques qu'on déduit montrent une classe possible de champs, symétriques de révolution, composés du champ azimutal $B_\theta \sim 1/r$ d'un conducteur central, et d'un champ méridien convexe vers l'axe de symétrie.

— Exemple analytique :

$$\psi = -z\left[1 + \frac{4}{3}\left(\frac{z}{a}\right)^2 - 2\left(\frac{r}{a}\right)^2\right] + 2a\theta.$$

Cet exemple a été adapté à la compression magnétique en ce sens que le flux à travers le cercle centre du puits est nul.

c. Tubes centraux accouplés par des faces tournant périodiquement en fonction de l'abscisse le long du centre. — Les propriétés géométriques qu'on déduit montrent une classe possible de champs composés d'un champ méridien à miroirs de forme classique et d'un champ multipolaire à trois paires de pôles, ou plus. Cette classe sort déjà du domaine délimité par la restriction topolotique « d'un seul tenant » car le centre se fractionne en $2n$ points isolés.

— Exemple analytique :

$$\psi = z - \alpha^2 \sin z\, I_0(r) + \beta r^n \cos n\theta.$$

Le champ utilisé dans l'expérience de Ioffe (3) est de ce type.

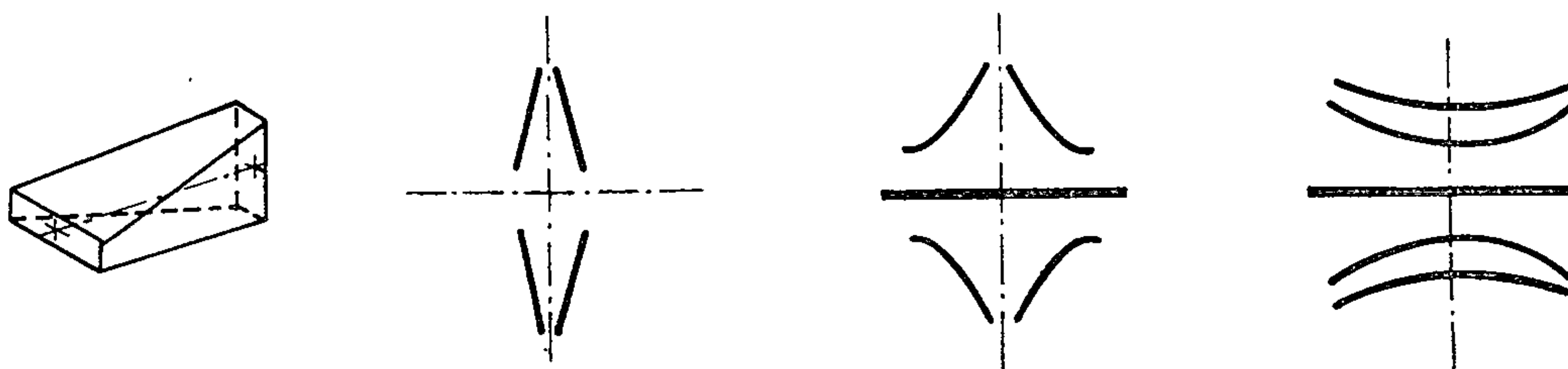
MÉTHODE DES BOBINES A SURFACE RÉGLÉE. — C'est une méthode globale utilisant la courbure moyenne des lignes magnétiques (compte tenu de leur difluence aux sorties de la bobine monospire à courant pelliculaire) et les variations de la surface d'une section de la spire, respectivement comme indicateur de gradient transversal ($\nabla_\perp B$) et indicateur de gradient longitudinal ($\nabla_\parallel B$).

Le champ de recherche est limité en ne considérant que les surfaces réglées les plus simples (1er et 2e degré) et les plus symétriques : plan, cône circulaire, hyperboloïde à une nappe (ce dernier est toujours associé à un conducteur central, puisque ses génératrices rectilignes forment un angle non nul avec l'axe de symétrie).

Cette méthode conduit aux mêmes types de puits que la précédente, les bobines ayant les formes suivantes :

— spire tétraédrique (tétraèdre tronqué parallèlement à deux arêtes);
— couple de spires coniques;
— couple de spires hyperboliques en ligne;
— couple de spires hyperboliques concentriques

(*voir* les figures ci-dessous).



(*) Séance du 1er juillet 1963.
(1) J. ANDREOLETTI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1469.
(2) J. ANDREOLETTI, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1033.
(3) YU. B. GOTT, M. S. IOFFE et V. G. TELKOVSKY, CN 10/262, Conférence de Salzbourg, 1961.

(*C. E. N., Saclay, B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE. — *Détermination spectroscopique du moment magnétique nucléaire du plutonium* 241. Note (*) de MM. **René-Jean Champeau, Mark Fred, Simon Gerstenkorn** et **Frank S. Tomkins**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude des structures hyperfines de quelques raies des spectres I et II de ^{241}Pu, effectuée à l'aide du spectromètre Fabry-Perot photoélectrique, a montré que le moment magnétique nucléaire du plutonium 241 était négatif et sa valeur égale à — 0,58 ± 0,15 magnétons nucléaires (μ_N).

1. La valeur absolue du moment magnétique nucléaire de l'isotope 241 du plutonium pouvait être calculée jusqu'à présent en utilisant les deux données suivantes :

a. La valeur absolue du rapport des moments magnétiques nucléaires des isotopes 241 et 239 déterminée par Bleaney et coll. ([1]) par résonance paramagnétique :

$$\left|\frac{\mu_{241}}{\mu_{239}}\right| = 3,53 \pm 0,02;$$

b. La valeur du moment magnétique du plutonium 239 déterminée par l'étude des structures hyperfines de certaines raies d'étincelle de cet isotope. En effet, cette étude a permis de montrer que le moment magnétique nucléaire était positif ([2]) et de lui attribuer la valeur

$$\mu_{239} = +0,21 \pm 0,06\,\mu_N \quad ([3]).$$

Tout récemment, une étude théorique des structures hyperfines de Pu I et Pu II par J. Bauche et B. R. Judd [([4]), ([5])] a montré que la valeur la plus probable de ce moment magnétique était

$$\mu_{239} = +0,17 \pm 0,04.$$

Ces données ne permettaient pas de fournir le signe de μ_{241}.

2. Pour déterminer le signe du moment magnétique de ^{241}Pu, nous avons étudié les structures hyperfines d'un certain nombre de raies appartenant, soit au spectre de Pu I :

$$\lambda = 4\,206\ \text{Å}; \quad \lambda = 5\,667\ \text{Å}; \quad \lambda = 6\,887\ \text{Å};$$

soit au spectre du Pu II :

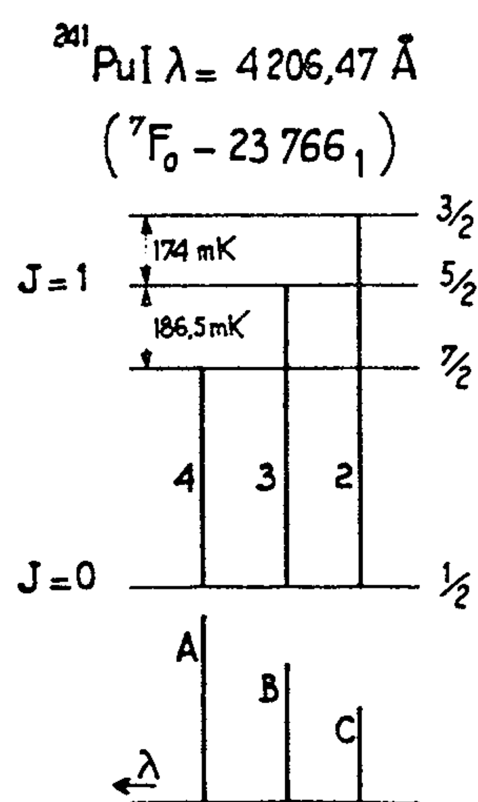
$$\lambda = 4\,468\ \text{Å}; \quad \lambda = 4\,472\ \text{Å}; \quad \lambda = 4\,504\ \text{Å}; \quad \lambda = 4\,536\ \text{Å}.$$

Ces raies sont les plus intenses du spectre et présentent les structures hyperfines les plus grandes.

Comme dans le cas de l'isotope 239 ([3]), ces structures ont été enregistrées à l'aide du spectromètre Fabry-Perot photoélectrique [([6]), ([7])]; mais la source était cette fois un tube à décharge sans électrodes excité par un

champ de haute fréquence (2 450 MHz). Ce tube, réalisé à Argonne National Laboratory ([8]), contenait environ 100 μg de ^{241}Pu sous forme d'halogénure.

La figure 1 représente deux enregistrements de la raie $\lambda = 4\,206$ Å obtenus, l'un avec l'isotope 241, dont le spin nucléaire vaut 5/2 (*fig.* 1 *a*), l'autre avec l'isotope 239, de spin égal à 1/2 (*fig.* 1 *b*).



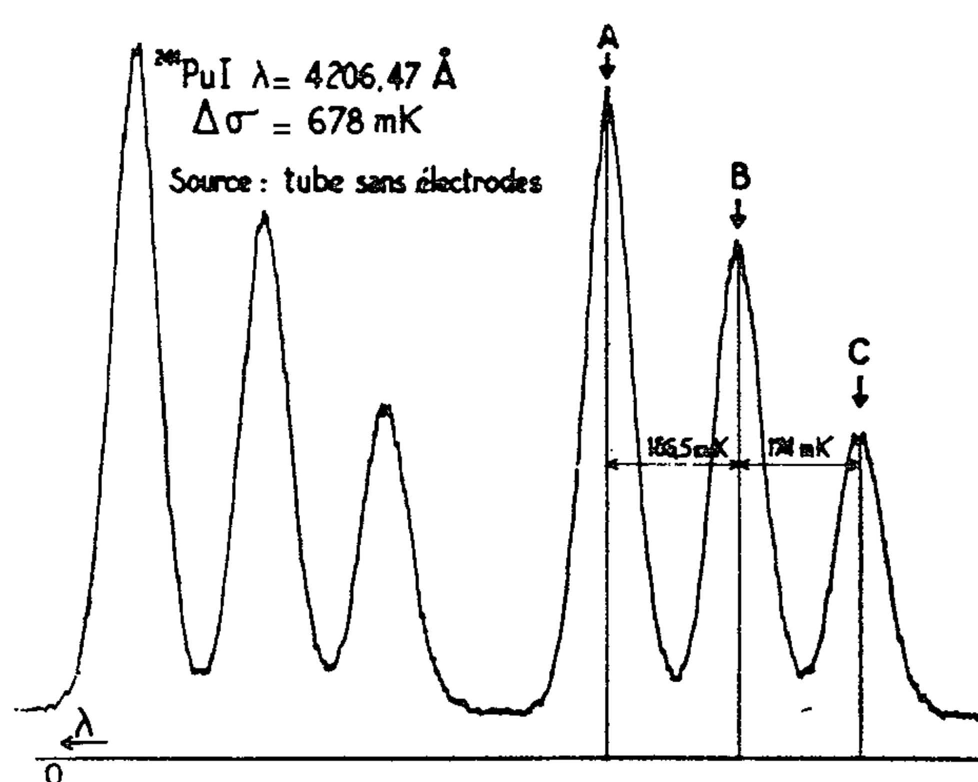
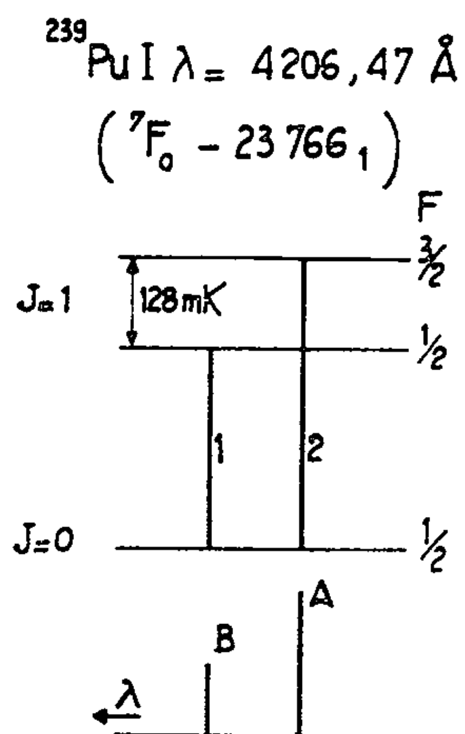


Fig. 1 *a*.



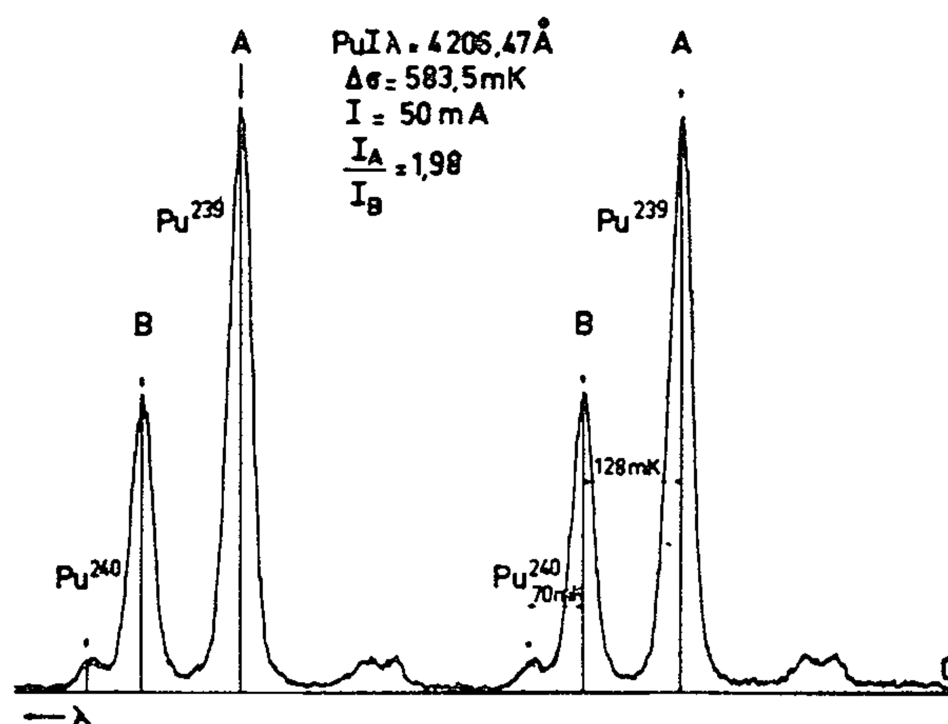


Fig. 1 *b*.

Dans le cas du ^{239}Pu, on observe que la composante la plus intense a la longueur d'onde la plus courte; c'est la situation inverse qui se présente avec le ^{241}Pu. Compte tenu de l'interaction quadrupolaire qui modifie un peu, dans ce dernier cas, les distances relatives entre les composantes sans changer leur ordre, on en déduit que les facteurs d'intervalle magnétiques des deux isotopes considérés et, par conséquent, leurs moments magnétiques nucléaires sont de signes opposés : μ_{241} est donc négatif.

Toutes les raies citées ci-dessus nous ont permis d'aboutir à la même conclusion.

3. Parmi les raies de ^{241}Pu étudiées, seules les raies $\lambda = 4\,206$ Å et $\lambda = 4\,536$ Å correspondent à des valeurs de J favorables au calcul des facteurs d'intervalle magnétique des niveaux.

En effet, pour la raie $\lambda = 4\,206$ Å ($^7F_0 - 23\,766{,}2_1$), la valeur de J du niveau inférieur est nulle et le niveau supérieur, de J égal à 1, se sépare en trois sous-niveaux hyperfins puisque le spin nucléaire vaut 5/2. La raie possède trois composantes (*fig.* 1 *a*) dont les distances mutuelles permettent de calculer les valeurs du facteur d'intervalle magnétique A et du facteur d'intervalle quadrupolaire B du niveau supérieur.

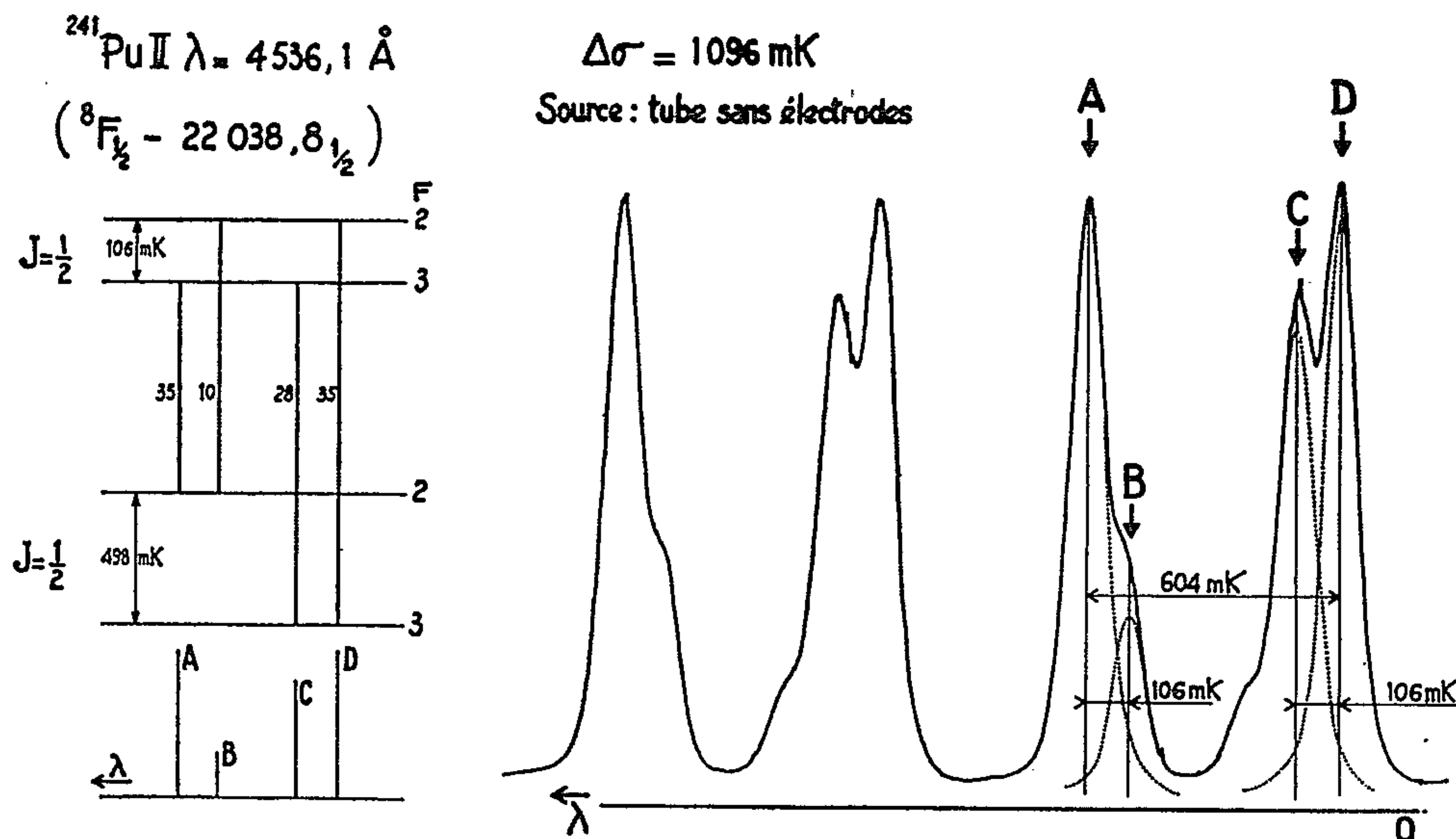


Fig. 2.

Dans le cas de la raie $\lambda = 4\,536$ Å (*fig.* 2), les structures hyperfines sont uniquement d'origine magnétique, les facteurs B étant nuls pour les deux niveaux de cette transition ($J = 1/2 \rightarrow J = 1/2$). Les mesures des distances entre les quatre composantes fournissent donc directement les valeurs des facteurs A des deux niveaux.

Bref, connaissant les structures hyperfines des raies $\lambda = 4\,206$ Å et $\lambda = 4\,536$ Å et les facteurs d'intervalle magnétiques correspondants dans le cas de l'isotope 239 [3], il est possible d'obtenir une valeur algébrique du rapport μ_{241}/μ_{239}, indépendante de celle donnée par Bleaney et coll. [1]

Ainsi la raie $\lambda = 4\,206$ Å fournit la valeur

$$\frac{\mu_{241}}{\mu_{239}} = -3{,}44$$

et la raie $\lambda = 4\,536$ Å fournit la valeur

$$\frac{\mu_{241}}{\mu_{239}} = -3{,}42.$$

La précision des mesures étant de 1 %, on obtient, en fin de compte,

$$\frac{\mu_{241}}{\mu_{239}} = -3,43 \pm 0,05.$$

On en déduit que la valeur algébrique du moment magnétique nucléaire de ^{241}Pu, donnée par la spectroscopie optique est

$$\mu_{241} = -3,43 \times 0,17 = -0,58 \pm 0,15 \ \mu_N.$$

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) B. BLEANEY, P. M. LLEWELLYN, M. H. L. PRYCE et G. R. HALL, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 991.
(2) R. J. CHAMPEAU et S. GERSTENKORN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 352.
(3) S. GERSTENKORN, *Thèses, Annales de Physique*, 7, 1962, p. 367.
(4) J. BAUCHE et B. R. JUDD, *Proc. Phys. Soc.* (sous presse).
(5) J. BAUCHE, R. J. CHAMPEAU et S. GERSTENKORN, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(6) P. JACQUINOT et CH. DUFOUR, *J. Recherches C. N. R. S.*, n° 6, 1948.
(7) R. CHABBAL et P. JACQUINOT, *Revue d'Optique*, 1961, p. 157.
(8) F. S. TOMKINS et M. FRED, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 1087.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise*
et *Commissariat à l'Énergie atomique, C. E. N.,*
Saclay, Seine-et-Oise.)

RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE. — *Nouvelles observations de spectres X avec le rayonnement d'orbite du synchrotron de Frascati.*

Note (*) de Mlle **Yvette Cauchois**, Mme **Christiane Bonnelle** et M. **Guido Missoni**, présentée par M. Francis Perrin.

Après l'analyse dans la région de 5 à 14 Å du spectre continu émis par les électrons du synchrotron de Frascati, fonctionnant jusqu'à 1,1 GeV et l'observation de quelques discontinuités d'absorption, des spectres d'émissions secondaires provoquées pour la première fois par un tel rayonnement, ont été obtenus. Le doublet Kα de fluorescence de l'aluminium à 8,3 , ainsi excité, a été photographié avec des durées d'exposition très courtes par rapport aux sources X primaires usuelles.

Nous avons publié récemment (1) un exposé sommaire des premiers résultats de recherches entreprises par le Laboratoire de Physique de l'Istituto di Sanita de Rome, sous la direction du Professeur M. Ageno et le Laboratoire de Chimie physique de Paris, sur le rayonnement émis pendant le mouvement orbital des électrons dans le synchrotron de Frascati. Rappelons que ce synchrotron peut accélérer les électrons jusqu'à 1,15 GeV.

Au cours de nouvelles heures d'utilisation, nous avons pu obtenir d'autres spectres d'absorption et, améliorant les conditions d'expérience grâce à des blindages qui réduisent les rayonnements parasites, étendre les observations à des émissions X de fluorescence (2).

Toutes les observations ont été effectuées avec le montage spectrographique à cristal, sous vide, déjà décrit (1) et sur la totalité d'une succession de cycles d'accélération des électrons dont chacun les amène à une énergie maximale de 1,1 GeV.

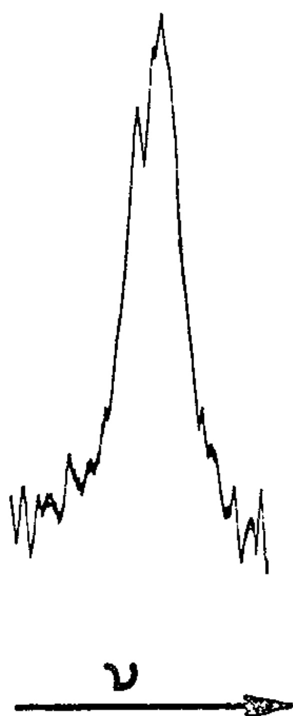
En ce qui concerne les spectres d'absorption, nous dirons seulement que nous avons enregistré la discontinuité K de l'aluminium avec des épaisseurs d'absorbant d'environ 1 μ, en abaissant la durée totale d'exposition à environ 0,5 s, c'est-à-dire à une dizaine de cycles, soit une durée effective de 0,25 s dont une partie seulement contribue à l'émission utile, vers 7,9 Å.

Quant aux émissions de fluorescence, nous avons tout d'abord recherché le spectre K de l'aluminium. L'émission lumineuse du synchrotron était arrêtée à l'entrée de la cuve spectrographique par une feuille de béryllium de 40 μ d'épaisseur.

La position du cristal sur le spectrographe a alors été modifiée suivant le même principe que celui employé pour des études analogues, mais avec un tube à rayons X comme source de rayonnement primaire (3). Nous avons tenu compte ici des caractères propres à la source primaire et aux conditions actuelles d'expérience. Dans les deux cas, ce principe a été adopté afin de respecter le réglage du faisceau X primaire et la disposition du cylindre de focalisation matérialisé dans la cuve vidée. Ceci est obtenu grâce à des pièces escamotables dont la mise en place sur la base du spec-

trographe est immédiate. Il est possible, en particulier, de passer du dispositif adapté à l'absorption au dispositif adapté à l'émission. Pour ce faire, le porte-échantillon prend la place du porte-cristal et celui-ci est décalé de sa position normale [en C, *fig.* 1, (1)] sur le cylindre de focalisation matérialisé, de telle sorte que le cristal reçoive du rayonnement secondaire en provenance de l'échantillon, sous l'angle de Bragg moyen voulu.

La position du spectrographe dans la cuve par rapport à la direction du faisceau primaire et celle imposée au porte-cristal correspondent à un certain choix des paramètres de réglage qui ne sont d'ailleurs pas tous



indépendants. Par exemple, la distance de l'échantillon au cristal de quartz se trouvait être d'environ 28 cm, l'angle moyen d'incidence sur l'échantillon étant d'environ 25° et celui d'émergence du rayonnement secondaire analysé d'environ 20°. D'autres dispositions permettraient sans doute une meilleure luminosité. Cependant nous avons obtenu l'émission $K\alpha$ de l'aluminium à 8,3 Å. Les durées d'exposition n'ont pas dépassé 20 mn, sur film Kodak Diffrax, à l'aide de cristaux analyseurs de gypse et de quartz. Avec ce dernier, le doublet $K\alpha_{1,2}$ est bien visible après 2,5 mn d'exposition totale (*fig.* 1).

Nous pouvons comparer l'ordre de grandeur des durées totales d'exposition au synchrotron, dans ce cas, avec les durées d'exposition nécessaires pour obtenir des noircissements comparables à l'aide du montage homologue de celui-ci, mais utilisant un tube à rayons X intérieur à l'enceinte spectrographique lorsque celui-ci comporte une anticathode de platine et fonctionne sous 7 kV avec 10 mA. Nous trouvons alors ici un rapport favorable de l'ordre de 50 pour le synchrotron. Ce rapport ne semble pas

correspondre à ce que l'on pouvait attendre d'après les observations antérieures sur les intensités relatives des rayonnements primaires en tenant compte des distributions spectrales utiles respectives et des sections efficaces d'ionisation K. On peut donc espérer qu'il est susceptible d'être accru.

Une synchronisation des observations avec une fraction déterminée du cycle devrait permettre de réduire les rayonnements parasites et contribuer aussi à améliorer les observations.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) Y. Cauchois, C. Bonnelle et G. Missoni, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 409.

(2) Outre les signataires, H. Ostrowiecki et S. Ruggero, ainsi que le Groupe technique du Synchrotron, ont pris part à l'expérimentation.

(3) Y. Cauchois, C. Bonnelle et C. Senemaud, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 409.

LUMINESCENCE. — *Étude expérimentale des émissions photoluminescentes de deux* ZnS *excitées par un rayonnement d'intensité modulée à* 100 Hz. Note (*) de M. **Jean-Pierre Leroux**, transmise par M. Jean Lecomte.

Le taux de modulation de ces émissions est étudié en fonction de la température et de divers paramètres. Les courbes obtenues mettent en relief certaines températures qui sont comparées à celles des pics de thermoluminescence.

Un travail antérieur [1] sur l'exploitation thermométrique de telles émissions nous a conduit à entreprendre cette étude de luminescence.

1° La source d'*excitation* (lampe à vapeur de mercure haute pression munie d'un épais verre de Wood) délivre un rayonnement du proche ultraviolet, modulé à 100 Hz, de composante alternative pratiquement sinusoïdale; son intensité, fonction du temps $f(t)$ est telle que

$$P_{uv} = \frac{\text{Valeur efficace de la composante alternative de } f(t)}{\text{Valeur moyenne de } f(t)} = 0{,}62.$$

La substance luminescente est étudiée sous forme de revêtement mince. Un photomultiplicateur R. C. A. 1 P 21 reçoit son émission filtrée; le signal de sortie obtenu, V (t), modulé à 100 Hz, a une composante alternative sensiblement sinusoïdale, si la température ne dépasse pas 300°C (cette restriction sera justifiée ci-dessous).

Pour une substance phosphorescente, les fonctions V (t) et $f(t)$ sont déphasées, et leurs taux de modulation diffèrent. Nous n'étudierons pas ici le déphasage, mais seulement la fonction V (t) caractérisée par

$$P = \frac{V_e}{V_m} = \frac{\text{Valeur efficace de la composante alternative de V}(t)}{\text{Valeur moyenne de V}(t)}$$

2° *Résultats relatifs à deux* ZnS *hexagonaux activés, l'un par le cuivre, l'autre par l'argent.* — Le premier de ces sulfures a deux bandes d'émission (455 et 530 mμ), le second une seule (445 mμ); les températures de décroissance sont respectivement : inférieure à — 180°C, voisines de + 140 et — 80°C.

D'une façon générale, pour une substance donnée et une valeur P_{uv} constante, ici, 0,62, le paramètre P dépend : de la longueur d'onde λ considérée dans l'émission, de la température T, de l'épaisseur ε du revêtement irradié et de la valeur moyenne M_{uv} de l'intensité d'excitation. Pour ε et M_{uv} constants, les figures 1 et 2 montrent les évolutions de $P = \varphi_\lambda(T)$, relatives aux deux sulfures pour divers filtres (interférentiels ou verres colorés); toutes ces évolutions sont réversibles si $T < 300°C$. Les valeurs de P supérieures à $P_{uv} = 0{,}62$ (*fig.* 1) s'expliquent en considérant la très forte « superlinéarité » de l'émission en fonction de l'excitation pour les températures élevées (*fig.* 3); cette forte « superlinéarité » s'accompagne d'une distorsion de V (t).

D'autres séries de mesures (courbes en pointillés de la figure 2 par exemple) ont montré, en particulier, que les abscisses des extrémums de chacune des courbes des figures 1 et 2 ne dépendaient, dans les limites de notre étude, ni de M_{uv} (variant comme de 0,27 à 1) ni de ε (environ 4 à 12 mg de poudre par centimètre carré).

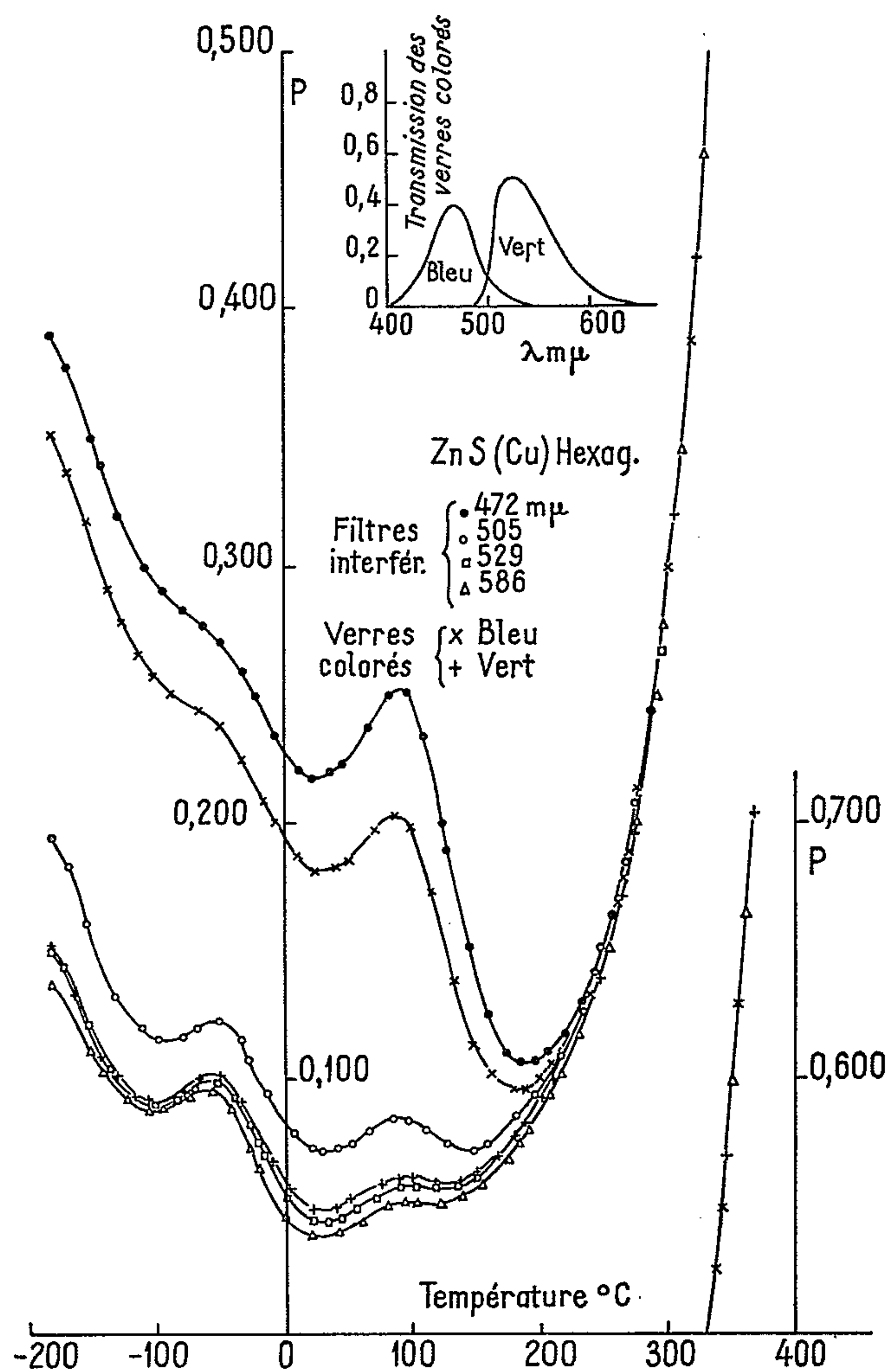


Fig. 1.

3° Ainsi, les températures des extrémums semblent, pour un filtre donné, correspondre à des *caractéristiques intrinsèques* de la substance. P_{uv} étant fixé, dans l'intervalle -180, $+300^{\circ}$C où la non-linéarité de l'émission évolue peu, la valeur de P est liée à la phosphorescence des émissions, donc à la capture et à la libération des électrons par les niveaux pièges. La fréquence de l'excitation étant constante, on peut imaginer, pour essayer de comprendre les évolutions de P, que les pièges dont l'effet est prépondérant sur la valeur de P ont une durée de vie moyenne de valeur fixe τ. Lorsque P passe par un minimum pour $T = T_m$, on peut alors penser que le rôle de

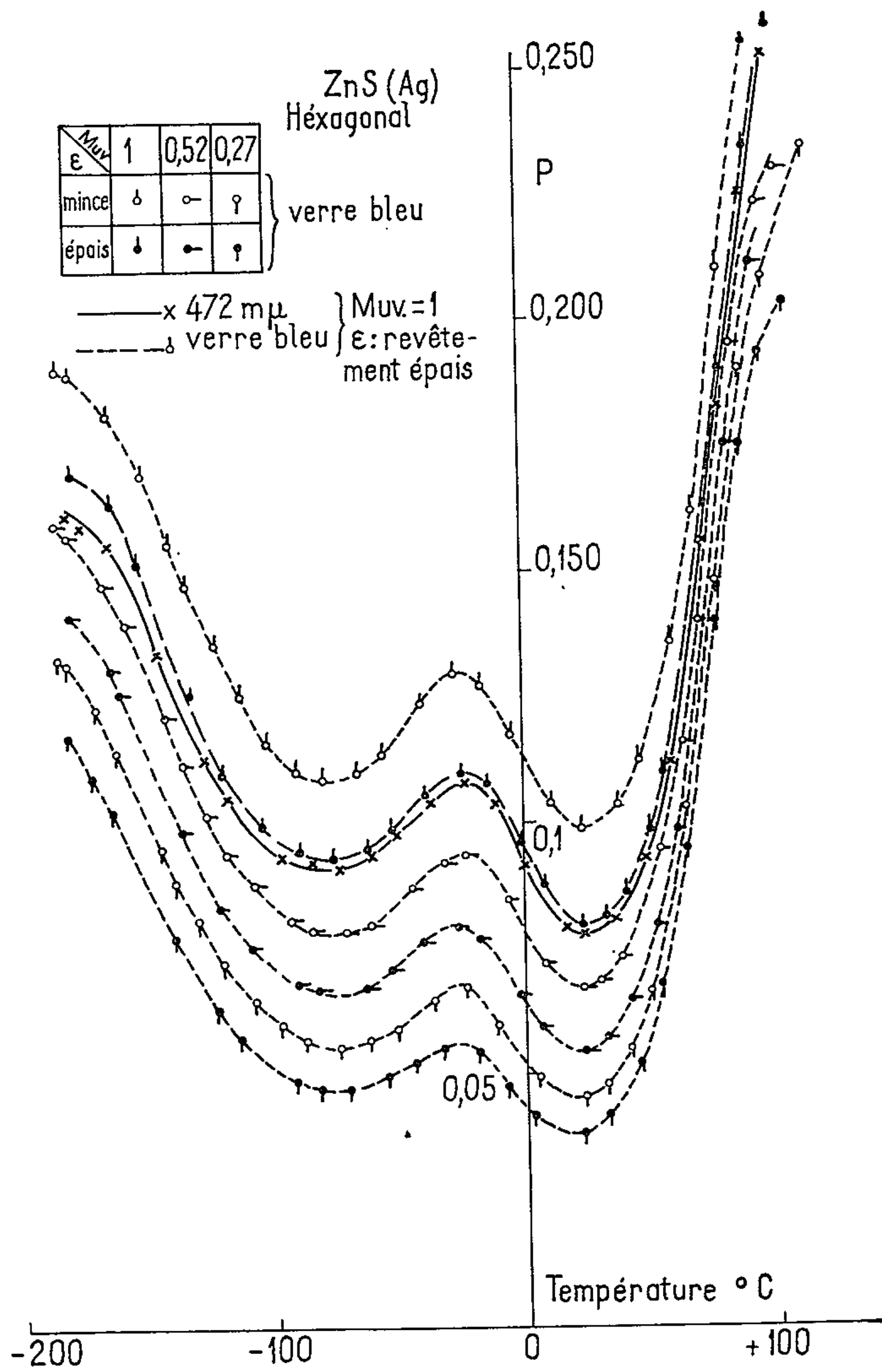


Fig. 2.

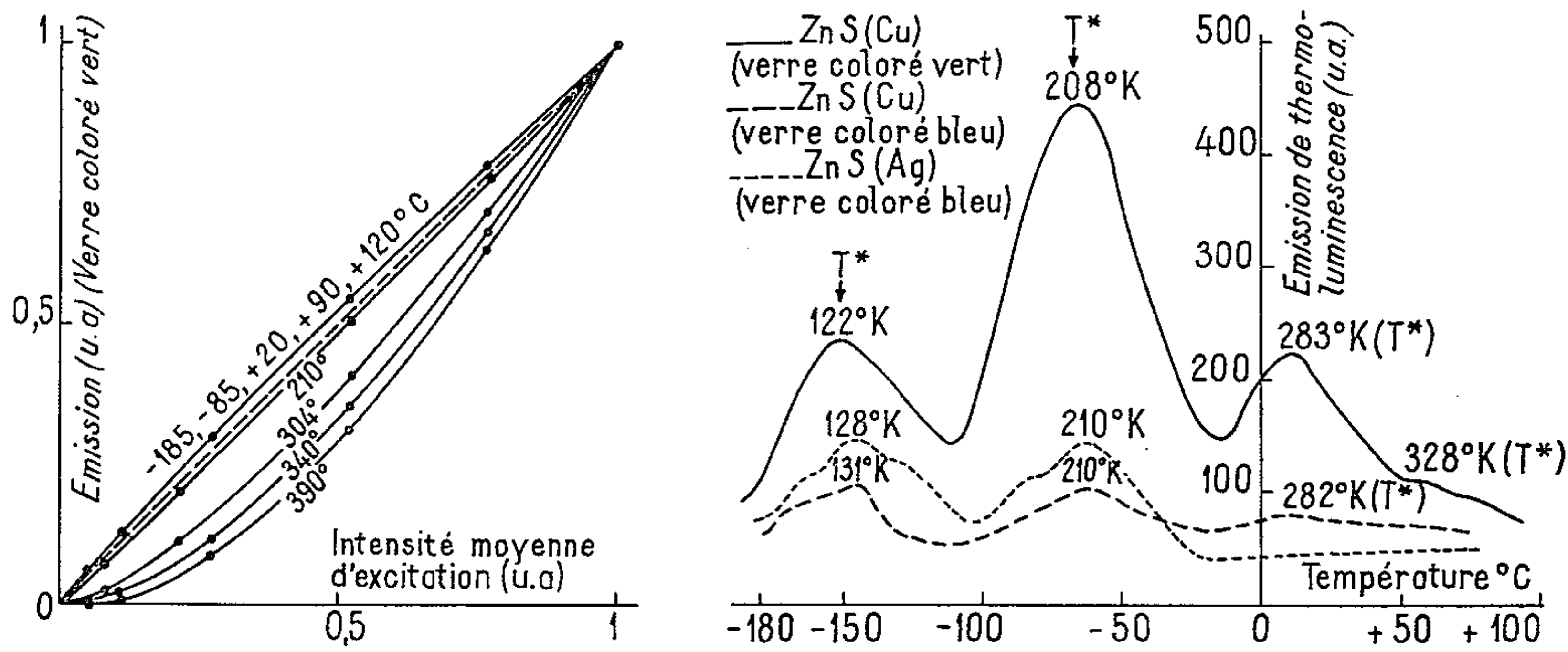


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Défaut de linéarité de l'émission du ZnS (Cu).

Fig. 4. — Courbes de thermoluminescence.

ces pièges, de profondeur E_m, est maximal ou, encore, que leur nombre est maximal. Le tableau suivant compare les températures T_m et les températures T^*, fournies par les courbes de thermoluminescence (²) (*fig.* 4); il donne aussi les profondeurs des pièges calculées par

$$E^* = \frac{T^* - T_0\left(\frac{\beta}{s}\right)}{K\left(\frac{\beta}{s}\right)} \simeq \frac{T^*}{K'\left(\frac{\beta}{s}\right)}.$$

(Randall-Vilkins, G. et D. Curie (³); β, vitesse de chauffe $= \frac{dT}{dt}$; s, constante.)

Substance.	Filtre (verre coloré).	T^* (0°K).	T_m (0°K).	$\frac{T^*}{T_m}$.	E^* (eV) ($\beta = 0,066°/s$, $s = 10^{8,5} s^{-1}$, $K' = 470$).
ZnS (Cu)	Vert	122	173	0,705	0,26
		208	303	0,686	0,443
		283	398	0,71	0,60
		328	–	–	0,70
	Bleu	131	–	–	0,28
		210	303	0,694	0,445
		282	–	–	0,60
	Vert T^* Bleu T_m	328	455	0,72	0,70
ZnS (Ag)........	Bleu	128	195	0,665	0,27
		210	295	0,71	0,445

Nous remarquons surtout la valeur constante de $T^*/T_m = 0,7$ à 4 % près; ce résultat nous permet de calculer τ par la formule fondamentale

$$\frac{1}{\tau} = s\, e^{-\frac{E_m}{kT_m}}$$

qui s'écrit, en identifiant E^* à E_m

$$\frac{1}{\tau} = s\, e^{-\frac{T^*}{K' k T_m}};$$

pour s égal à 10^8, $10^{8,5}$, 10^9 (⁴) on obtient respectivement $K' = 490$, 470 et 450 puis, $\tau = 0,16$, 0,1 et 0,065 s dépendant peu de s. L'étude d'autres substances est en cours; des résultats complets paraîtront ultérieurement. Nous ferons varier, ensuite, la fréquence de modulation et étudierons le déphasage.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(¹) J.-P. Leroux, *Thèse*, Paris, 1961 (*Publ. scient. et tech. Min. Air*, N. T. 119, 1962, p. 30).

(²) Ces courbes ont été relevées par M. Ceva dans le Laboratoire de Luminescence de M. Mattler.

(³) D. Curie, *Luminescence cristalline*, Dunod, Paris, 1960, p. 154-155.

(⁴) D. Curie, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 215.

(*Laboratoire de Mécanique et d'Énergétique générale, Département de Mécanique, Faculté des Sciences de Paris.*)

LUMINESCENCE. — *Luminescence* S-S *du benzène cristallisé pur à* 4°K. Note (*) de M. **Marcel Benarroche**, transmise par M. Auguste Rousset.

Le spectre de fluorescence du benzène comprend plusieurs raies qui admettent pour origines des niveaux quasi hydrogénoïdes observés dans le spectre d'absorption.

Cette Note fait suite à une étude récente [1] relative à l'absorption ultraviolette du benzène. J'y ai montré que le début du spectre se composait d'une dizaine de raies réparties selon une loi de type quasi hydrogénoïde :

$$\nu'_{\mathrm{cm}^{-1}} = 38\,002 - 3\,222/n^2.$$

Ces raies, ainsi que les sous-niveaux qui leur correspondent, servent d'origines à la structure vibrationnelle.

De très nombreux auteurs [[2] à [5]] ont déjà étudié la fluorescence du benzène mais jamais, à ma connaissance, dans l'hélium liquide et en admettant l'existence d'une série quasi hydrogénoïde au début du spectre.

La luminescence S-S du benzène est faible. Plutôt que de l'exciter par un monochromateur trop peu ouvert, j'ai préféré un montage comprenant, en série, entre la source et le cryostat contenant le cristal, un filtre de chlore suivi d'une cuve à faces parallèles contenant une solution aqueuse mixte d'iodure de potassium et d'iode. Le filtrage et le rendement lumineux sont alors excellents.

Néanmoins pour avoir une bonne résolution j'ai utilisé une fente d'entrée de spectrographe très fine (0,04 mm). Il a donc fallu réaliser des poses de 35 à 40 h.

Pour la même raison et pour, d'autre part, pouvoir comparer ces résultats avec ceux obtenus en absorption, les spectres ont été photographiés à 4°K.

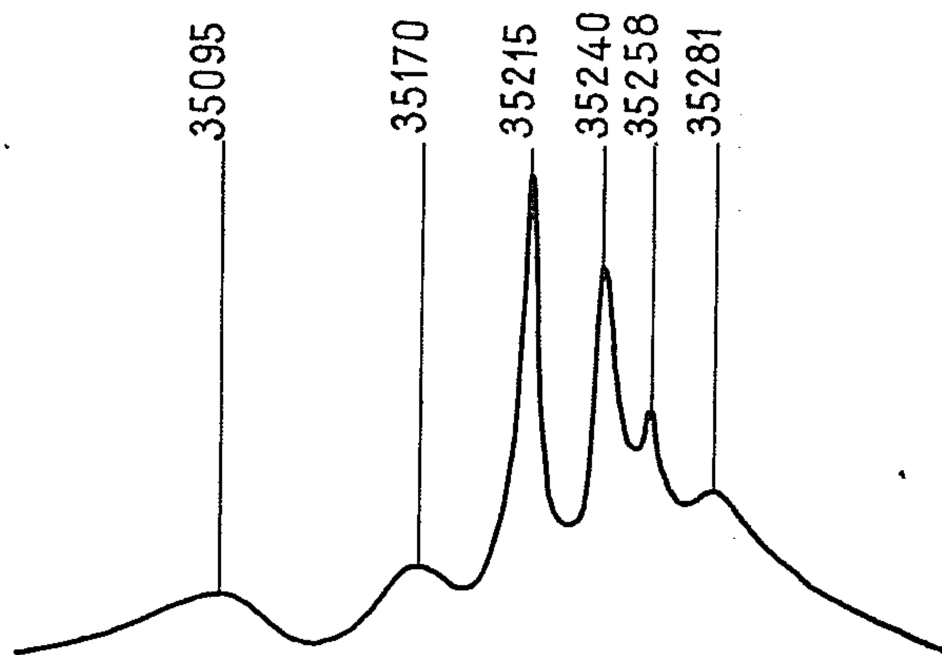
On sait que les impuretés se manifestent en fluorescence plus facilement encore qu'en absorption. Shpak et coll. [5], signalent, outre le phénol, trois autres impuretés non identifiées que j'ai retrouvées très faiblement dans mes spectres. Mais contrairement à ces auteurs, il a été impossible de voir directement la transition O'-O'' ainsi que la série de bandes qu'ils appellent série III. Seules ont été observées les séries I et II :

$$\text{O-O} + (607 + m.991)\ \mathrm{cm}^{-1} \qquad \text{(série I)}$$

et

$$\text{O-O} + n.991\ \mathrm{cm}^{-1} \qquad \text{(série II)}.$$

Par contre, du fait de la température inférieure, les différentes bandes ont été mieux résolues (*voir* ci-dessous le microphotogramme de la bande relative au terme $m = 2$ de la série I).



Microphotogramme de la bande O-O + 607 + 2 791.

Plusieurs raies servent d'origines : outre des raies de la série quasi hydrogénoïde (37 762, 37 803, 37 840 et 37 870 cm^{-1}) il y en a d'autres qui, comme en absorption, sont certainement des sous-niveaux qui n'ont pu être directement observés (en particulier 37 685 et 37 705 cm^{-1}).

Une dernière remarque à propos des conditions expérimentales : l'intensité relative des différentes raies dépend à la fois de la température et de l'excitation (en lumière totale ou par l'intermédiaire d'un monochromateur ou d'une série de filtres). C'est le cas en particulier de la raie 37 233 cm^{-1} qui, forte à 20°K et en lumière totale ([6]), est très difficilement visible à 4°K, l'excitation étant faite par l'intermédiaire d'un filtrage qui laisse passer seulement 2 537 ± 100 Å.

En conclusion on retiendra que, aussi bien en absorption qu'en luminescence S-S ([7]), les structures vibrationnelles admettent différentes raies de la série quasi hydrogénoïde comme origines. Ces niveaux ne paraissent donc pas pouvoir être attribués à des impuretés.

D'autre part, une nouvelle remarque s'impose. On sait que les raies faibles accompagnant la transition O-O ont jusqu'à ces dernières années, été interprétées comme étant des « vibrations externes de pivotement » (librations) et que c'est P. Pesteil ([8]) qui le premier a montré que l'ensemble de ces raies et des raies fortes s'insérait dans une série quasi hydrogénoïde. Si les raies en question étaient bien des librations elles devraient apparaître en sens inverse en absorption et en fluorescence. C'est-à-dire qu'en absorption elles devraient se trouver vers les grandes fréquences par rapport à la transition O″-O′ et en fluorescence vers les faibles fréquences par rapport à la transition O′-O″. Or en fluorescence comme en absorption

ces raies sont toujours décalées vers les grandes énergies par rapport à la transition O-O. cette remarque semble donc exclure qu'elles puissent être attribuées à des librations (9).

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) M. Benarroche, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 876.

(2) A. Zmerli, H. Poulet et P. Pesteil, *Col. Int. C. N. R. S.*, Bellevue, 1-7, 1957, p. 345.

(3) A. Zmerli et H. Poulet, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 654.

(4) H. C. Wolf, *Advances in Solid State Phys.*, 9, 1959, p. 1.

(5) M. T. Shpak, A. V. Solov'ev et N. I. Sheremet, *Opt. and Spectr.*, 13, 1962, p. 393.

(6) A. Zmerli, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 387.

(7) M. Benarroche, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3836.

(8) P. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, 59, 1961, p. 661.

(9) L'étude de l'hexadeutérobenzène, actuellement en cours, semble donner des résultats analogues et parfaitement concordants avec ceux du benzène H_6.

(*Laboratoire de Physique P. C. B., I, Faculté des Sciences, Marseille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Effet d'irradiation aux neutrons rapides sur la conductibilité thermique du silicium; recuits et processus de guérison.* Note (*) de MM. **Michel Vandevyver** et **Halim J. Albany**, présentée par M. Francis Perrin.

La guérison du silicium irradié à 70°C par un flux intégré de $1,2.10^{18}$ n. cm^{-2} est analysée d'après la variation de la conductibilité thermique avec les recuits isochrones jusqu'à 400°C. Le processus de recombinaison apparaît comme étant quasi bimoléculaire et présente une énergie d'activation de $1,0 \pm 0,1$ eV.

Dans une Note précédente (¹), nous avons discuté, en première analyse sur la base du modèle de Klemens, les résultats de mesure de conductibilité thermique $\varkappa$ entre 80 et 300°K, obtenus sur du silicium N irradié à 70°C avec un flux intégré de $1,2.10^{18}$ neutrons rapides.cm^{-2}. Il a été possible de montrer que la diffusion additionnelle des phonons après bombardement nucléaire résulte, en plus d'un accroissement de la diffusion des phonons en $\tau^{-1} = A\omega^4$, d'une augmentation relativement appréciable, particulièrement à basse température, de la diffusion en $\tau^{-1} = c/L$; la réduction importante de L par rapport aux dimensions géométriques du cristal est attribuée à la présence d'amas de défauts. Nous discuterons dans la présente Note le phénomène de guérison à partir des courbes $\varkappa = f(T)$ de recuits isochrones jusqu'à 400°C (¹). Il est à préciser que la guérison n'est pas totale après ce recuit à 400°C, mais elle le devient pratiquement après un recuit de 1 h à 1100°C. Nous avons étudié les défauts guéris entre 70 et 400°C. La résistivité thermique W est la grandeur physique choisie pour caractériser l'évolution des imperfections et leur guérison. En admettant une proportionnalité entre l'accroissement de résistivité et la concentration de défauts, on peut définir la fraction f de défauts non guéris, relative à l'intervalle de températureconsidéré par

$$f = \frac{W - W_i}{W_a - W_i},$$

où W_a et W_i représentent les résistivités thermiques respectives de l'échantillon après irradiation et après recuit à 400°C.

Les valeurs des résistivités thermiques W, W_i et W_a sont celles mesurées à 130°K. A cette température, la contribution de la diffusion en $\tau^{-1} = c/L$ est relativement faible (¹) et la proportionnalité admise plus haut peut être considérée comme valable en première approximation; en outre, les variations de W restent assez grandes et la précision satisfaisante. La courbe de la figure ci-jointe donne la variation de f avec la température de recuit. Le point d'inflexion, correspondant au maximum de df/dT, se situe à environ 210°C pour $f = 0,45$. Les observations précédentes restent en bon accord avec les résultats obtenus par Mayer et

Lecomte ([2]) à partir de mesures de constantes élastiques sur du silicium irradié jusqu'à une dose de $3,7.10^{19}$ neutrons rapides.cm^{-2}.

Les recuits successifs peuvent être assimilés à un régime de chauffe de vitesse $\varphi = 9,16$ deg.s^{-1}. Une loi d'évolution des défauts de la forme

$$\frac{dn}{dt} = -\nu n^{\gamma} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

peut encore s'écrire

$$(1) \qquad \frac{dn}{dT} = -\frac{\nu}{\varphi} n^{\gamma} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

où n est la concentration de défauts, ν le facteur de fréquence, T la température absolue, k la constante de Boltzmann, γ l'ordre de la cinétique et E l'énergie d'activation du processus de guérison. Par suite de l'existence d'un point d'inflexion et compte tenu de la proportionnalité entre n et f, on a, en ce point

$$\frac{\gamma}{f}\frac{df}{dT} = -\frac{E}{kT^2}.$$

Une cinétique d'ordre 1 ($\gamma = 1$) conduit à une énergie d'activation $E = 0,5$ eV; la valeur qu'on déduit pour ν ($\nu \simeq 40$) est inacceptable, étant donné que pour un solide le facteur de fréquence est de l'ordre de 10^{12} à 10^{13} s^{-1}.

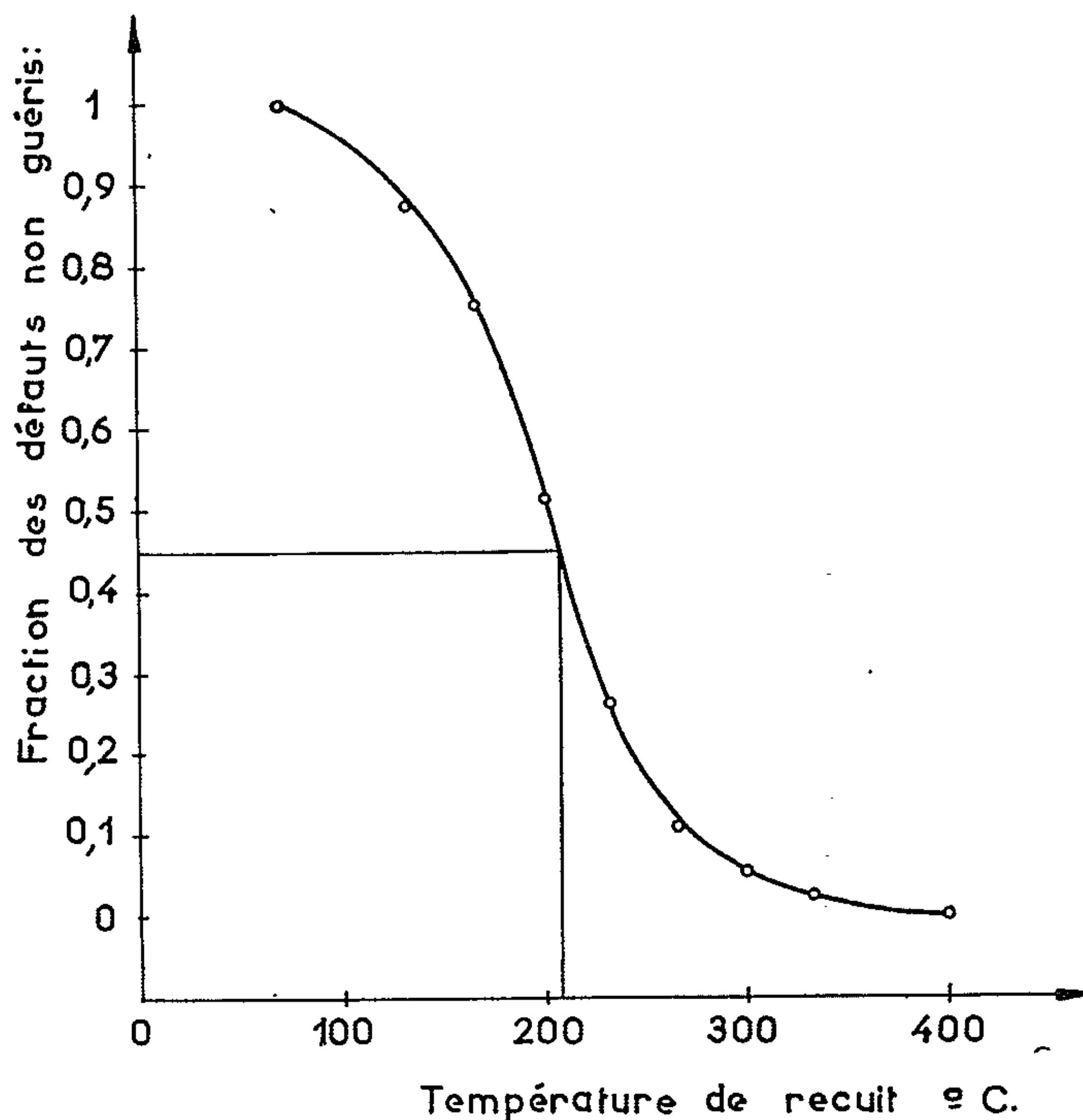
Pour une cinétique d'ordre 2, l'énergie d'activation devient égale à $1,0 \pm 0,1$ eV. Pour justifier un processus bimoléculaire, il est possible d'évaluer le produit νn_0 pour différentes températures, n_0 étant la concentration initiale de défauts; on a, à partir de l'expression (1) :

$$\nu n_0 = \frac{\varphi}{f^2}\frac{df}{dT}\exp\left(\frac{E}{kT}\right).$$

On trouve que νn_0 dépend de la température et passe de $6,2.10^8$ s^{-1} pour 100°C à $2,7.10^6$ s^{-1} pour 300°C, sa valeur au point d'inflexion étant de $1,7.10^7$ s^{-1}. A moins d'admettre une variation adéquate du facteur de fréquence avec la guérison, il faut, pour que le produit νn_0 reste constant, envisager une légère augmentation de l'énergie d'activation avec la température de recuit. En prenant pour νn_0 la valeur correspondant au point d'inflexion, E passe d'environ 0,9 à 1,1 eV entre 100 et 300°C. L'étalement de l'intervalle de guérison ainsi que le spectre d'énergie obtenu suggèrent l'existence d'un groupe de processus d'activation, pouvant éventuellement être rattachés à une distribution suivant leurs dimensions des défauts mobiles diffusant. Le maximum de df/dT serait alors associé dans cette distribution à la catégorie des défauts mobiles en plus grand nombre. Mayer et Lecomte ([2]) trouvent cependant que le phénomène de guérison suit correctement entre 120 et 300°C une loi d'ordre 2, et indiquent une énergie d'activation de 1,09 eV.

En adoptant pour ν la valeur $10^{12}\ s^{-1}$, la concentration de défauts est égale à $1{,}7.10^{-5}$, correspondant à une densité d'environ $1.10^{18}\ cm^{-3}$. Ce résultat reste en bon accord avec celui des précédents auteurs (2), compte tenu de la différence entre les flux d'irradiation.

Il est à noter, par ailleurs, que les valeurs de A et L, paramètres intervenant dans les diffusions des phonons en $\tau^{-1} = A\omega^4$ et $\tau^{-1} = c/L$, ont été précédemment évalués (1) pour les trois états du silicium : irradié, après recuit à 233°C et non irradié; elles semblent indiquer une guérison à la fois des gros et des petits défauts. Ces valeurs sont, dans l'ordre : $A.10^{44}$ (en s^3) = 2,7, 1,6 et 1,2; $L.10^3$ (en cm) = 1,5, 6 et 276.



A partir des données précédentes, il est possible d'estimer d'une manière approchée, la fraction de défauts guéris après recuit à 233°C. En ce qui concerne les défauts ponctuels ou petits, celle-ci est de 73 %, valeur résultant de la proportionnalité admise entre A et la concentration de défauts. Si l'on suppose (3), d'un autre côté, que la section πR^2 d'un amas de défauts est égale à la section efficace de diffusion des phonons, le libre parcours moyen L, correspondant à la distance moyenne entre amas, peut s'écrire : $L = 1/\pi R^2\,\delta$, où δ est le nombre d'amas par centimètre cube et R le rayon de la zone de haute concentration de défauts ponctuels. La guérison progressive des amas peut être considérée — et c'est le plus probable — comme une réduction de R, la densité restant constante; cependant, si à l'opposé R est supposé constant, δ variant au cours du recuit, la fraction d'amas guéris à 233°C est aisément estimée à 75 %.

Il est à souligner que la densité 10^{18} défauts.cm^{-3} estimée plus haut ne concernerait essentiellement que les petits défauts, lesquels d'ailleurs peuvent en bonne partie être constitués d'un certain nombre d'imperfections ponctuelles; de sorte que la densité réelle correspondante de défauts ponctuels serait, en fait, plus élevée.

Il y a lieu également de tenir compte de la densité η des défauts ponctuels dans les gros amas. L'ordre de grandeur de η peut être évalué à partir de $\eta = \delta\alpha$, où α représente le nombre de défauts ponctuels par amas. En supposant ces derniers formés essentiellement de lacunes, α serait égal au volume de l'amas divisé par le volume atomique. Pour un rayon R de 50 Å, valeur moyenne estimée pour le germanium ([4]), la densité η serait de 2.10^{19} cm^{-3}, ordre de grandeur plus compatible avec la théorie des collisions atomiques que celui estimé précédemment.

Notons enfin que la guérison entre 400 et 1100°C qui ramène pratiquement la conductibilité thermique à sa grandeur avant irradiation représente environ 8 % de la guérison totale. Il semble qu'à ce stade, seuls des défauts ponctuels soient concernés.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

([1]) H. J. Albany et M. Vandevyver, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 859.

([2]) G. Mayer et M. Lecomte, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 242.

([3]) G. A. Slack, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 829.

([4]) J. R. Parsons, R. W. Balluffi et J. S. Koehler, *Appl. Phys. Let.*, 1, 1962, p. 57; N'Guyen Van Dong, L. Koch et N'Guyen Dinh Tuong, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 1968.

(*Service d'Électronique physique,*
Centre d'Études nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Énergie stockée dans le fer pur irradié aux neutrons rapides à 78°K.* Note (*) de MM. **Emmanuel Bonjour** et **Pierre Moser**, transmise par M. Louis Néel.

L'utilisation d'un nouveau dispositif d'analyse enthalpique différentielle, très sensible, a permis de mettre en évidence l'existence de quatre maximums d'énergie interne sur des échantillons de fer pur irradiés à 78°K.
L'étude des deux premiers maximums dont le profil est remarquablement bien défini, conduit à une interprétation, du point de vue cinétique de guérison, en bon accord avec les résultats obtenus antérieurement par mesure de résistivité électrique et de trainage magnétique sur des échantillons identiques.

Trois séries d'échantillons de fer Johnson-Matthey ont subi une irradiation aux neutrons à 78°K dans la pile *Mélusine* : la dose reçue est de l'ordre de 10^{18} neutrons d'énergie supérieure à 1 MeV. Les défauts créés sont étudiés par trois méthodes différentes :

1. par mesure de la résistivité électrique ([1]);
2. par tracé des bandes de trainage magnétique [([2]), ([3])];
3. par mesure de l'énergie stockée et libérée au cours d'un recuit linéaire.

La présente Note rend compte des résultats de mesure d'énergie stockée.

On a utilisé à cet effet un nouveau calorimètre adiabatique différentiel très sensible, mis au point à la Section P. C. B. T. du C. E. N. G. ([4]). Deux échantillons identiques sont montés à 78°K dans ce calorimètre : l'un est irradié, l'autre sert de témoin; un élément chauffant est disposé sur chaque échantillon; une puissance programmée appliquée sur le témoin fait croître linéairement la température de celui-ci; un asservissement de la puissance de chauffage maintient à chaque instant la température de l'échantillon irradié identique à celle du témoin; un enregistreur note la différence des puissances fournies aux échantillons : cette différence est égale à l'énergie libérée par le recuit des défauts créés.

La figure 1 montre le spectre d'énergie obtenu sur un échantillon irradié à $6{,}2.10^{17}$ n. v. t. (neutrons rapides d'énergie supérieure à 1 MeV). Il apparaît quatre pics de libération d'énergie bien définis. L'énergie totale libérée au cours du recuit linéaire de 77 à 500°K s'élève à 0,646 cal/g. En supposant que les défauts créés soient des paires de Frenkel, et que le recuit d'une paire libère 6 eV, le dégagement d'énergie observé correspondrait à la guérison de 260.10^{-6} de paires interstitiels-lacunes.

Pour chaque stade de recuit, lié à l'évolution d'un type de défaut, on peut déduire par intégration graphique du pic d'énergie correspondant, la variation en fonction de la température, de la concentration résiduelle de de défaut n, rapportée à sa concentration initiale n_0. On a tracé (*fig.* 2 et 3) les courbes expérimentales ainsi obtenues, relatives aux pics I et II respectivement.

En supposant une loi de disparition des défauts de la forme [5]

$$\frac{dn}{dt} = -\mathrm{K} f(n) \exp\left(-\frac{\mathrm{E}}{k\mathrm{T}}\right),$$

où K, constante de vitesse; E, énergie d'activation.

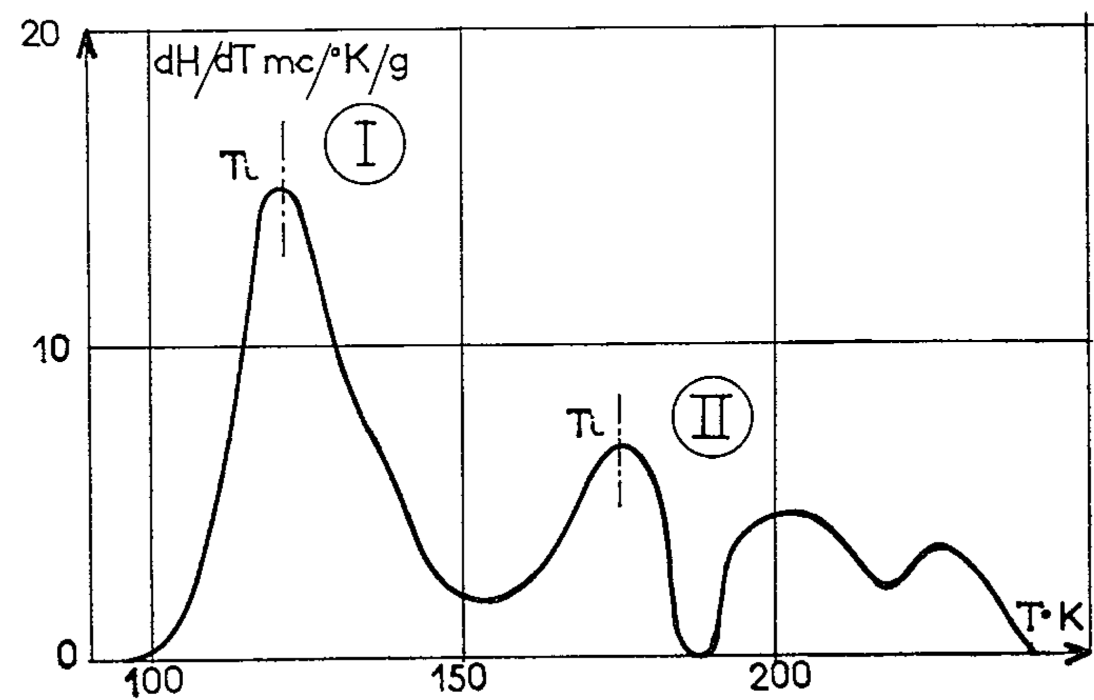


Fig. 1. — Énergie libérée au cours d'un recuit linéaire.
Dose : $6{,}2.10^{17}$ n. v. t. > 1 MeV. Vitesse de recuit 1,5°/mn.

Il vient, si la température s'élève de α degrés par seconde :

$$\int_{n_0}^{n} \frac{dn}{f(n)} = -\mathrm{K}\frac{\mathrm{E}}{k\alpha}\left[\frac{k\mathrm{T}}{\mathrm{E}} \exp\left(-\frac{\mathrm{E}}{k\mathrm{T}}\right) + \mathrm{E}_i\left(-\frac{\mathrm{E}}{k\mathrm{T}}\right)\right],$$

où E_i est la fonction exponentielle intégrale.

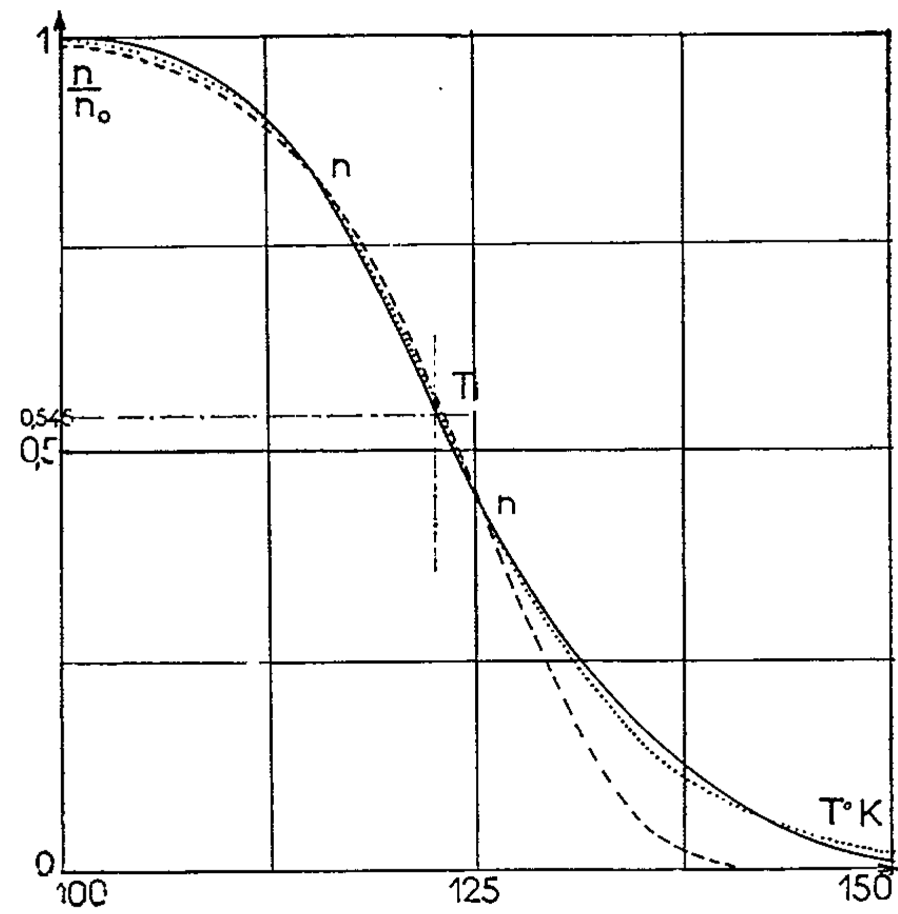


Fig. 2. — Variation de la concentration relative des défauts, en fonction de la température.
Premier pic d'énergie.
——— Courbe expérimentale.
- - - - - » théorique, ordre 1 : $f(n) = n$.
. . . . . » » » 2 : $f(n) = n^2$.

Sur chacune des figures 2 et 3, on a reporté également les courbes théoriques déduites de l'équation précédente et normalisées sur deux points expérimentaux en supposant chaque fois deux possibilités de cinétique de guérison, soit d'ordre 1 [$f(n) = n$], soit d'ordre 2 [$f(n) = n^2$].

Il apparaît que le premier stade (pic I) s'identifie de façon satisfaisante à une cinétique d'ordre 2. La valeur de n/n_0 au point d'inflexion le confirme également. On en déduit

$$E_I = 0,23 \text{ eV} \pm 0,02 \quad \text{et} \quad K n_0 = 9.10^6.$$

Les expériences de résistivité et de trainage donnent lieu à un effet de recuit, caractérisé par la même énergie d'activation et le même ordre de réaction. Le trainage magnétique indique qu'il s'agit d'un défaut de

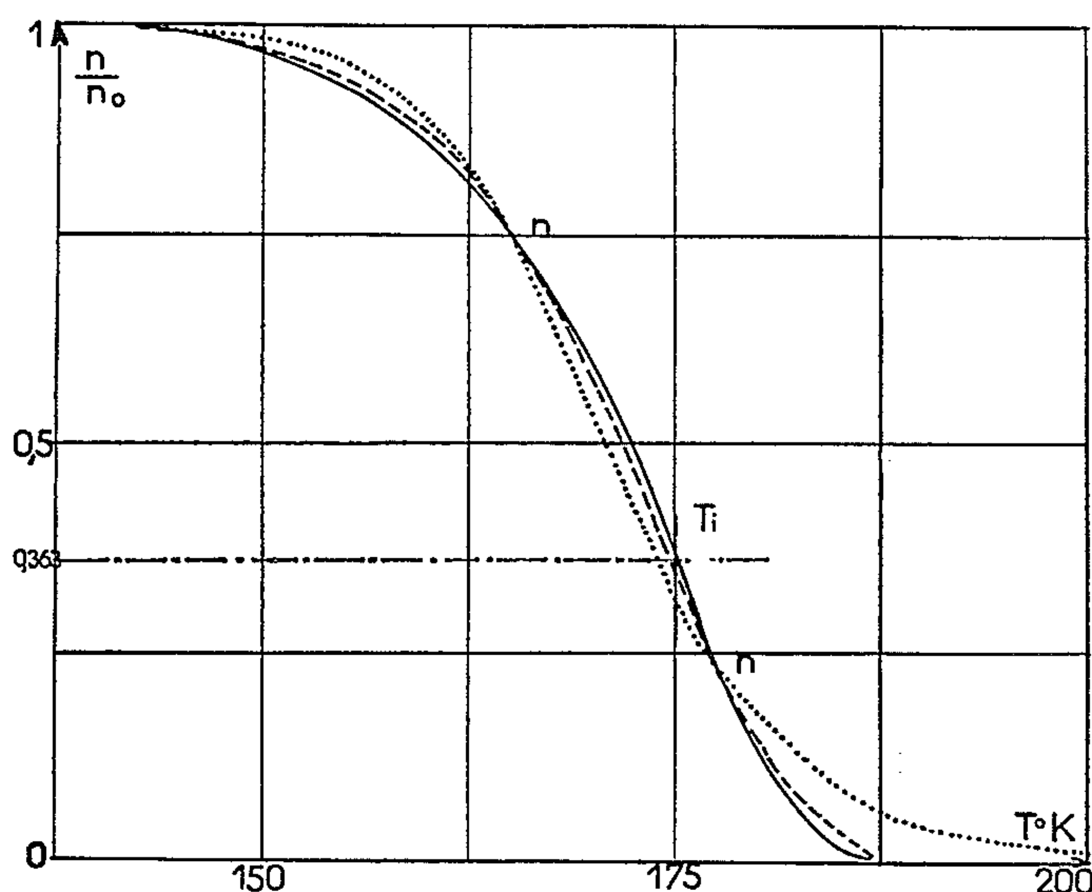


Fig. 3. — Variation de la concentration relative des défauts, en fonction de la température. Second pic d'énergie.
——— Courbe expérimentale.
- - - - - » théorique, ordre 1 : $f(n) = n$.
· · · · · » » » 2 : $f(n) = n^2$.

symétrie [100] effectuant une centaine de sauts entre le point de naissance et le point d'annihilation. Ces arguments conduisent à penser que le pic I résulte de l'annihilation sans corrélation d'interstitiels mobiles dans des lacunes fixes. Dans cette hypothèse, l'énergie libérée au cours du pic I étant de 0,358 cal/g, on en déduit n_0 la concentration initiale de paires : $n_0 = 1,4.10^{-4}$ et $K_I \simeq 6,3.10^{10}$. Tenant compte du nombre de sauts nécessaires pour l'annihilation (10^2), cette valeur conduit à un bon ordre de grandeur pour la fréquence de vibration du réseau ν, soit $6,3.10^{12}$.

Le pic II correspond à une réaction d'ordre 1, l'énergie d'activation est $E_{II} = 0,35 \pm 0,03$ eV et la constante de vitesse $K_{II} = 3.10^7$. L'énergie libérée au cours de ce pic est 0,134 cal/g.

Ce pic a son équivalent en résistivité (pic II B) ([1]) et en trainage (bande II) [([2]), ([3])]. Le trainage indique que le défaut est anisotrope, mais qu'il n'a pas la symétrie [100], qu'il effectue 10^6 sauts avant de se guérir, et que ce défaut peut être le di-interstitiel de fer.

Une cinétique du 1er ordre suggère donc, soit une annihilation de ces di-interstitiels dans des pièges non saturables, soit leur dissociation. La constante de vitesse K_{II} obtenue conduit également à une fréquence de vibration ν correcte (3.10^{13}) si l'on tient compte du nombre de sauts nécessaires (10^6).

(*) Séance du 8 juillet 1963.

([1]) Mme Minier-Cassayre et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2368.

([2]) P. Moser et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3963.

([3]) P. Moser et D. Dautreppe, Communication au *Colloque de la Société française de Physique*, Grenoble, 1963 (sous presse).

([4]) C. E. N. G., Section P. C. B. T., Rapport C. E. A. (sous presse).

([5]) Dienes et Vineyard, *Radiation Effects in Solids*, Interscience Publishers Inc., New-York, 1957, p. 148.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Transformations allotropiques des différentes formes cristallines de l'hydroxyde de béryllium.* Note (*) de MM. **Armel Guillemaut** et **Alfred Lecocq**, présentée par M. Francis Perrin.

L'hydroxyde de béryllium dense dit β est obtenu directement à partir de la forme légère dite α ou de l'hydroxyde gélatineux amorphe. La transformation monotropique est réalisée dans des conditions de température et de pression telles que sa vitesse soit satisfaisante et que la décomposition de l'hydroxyde ne puisse se produire.

La préparation de l'hydroxyde de béryllium conduit à trois formes solides différentes, suivant la méthode de précipitation utilisée.

A froid, par addition d'une base à la solution aqueuse d'un sel de béryllium, on obtient la forme gélatineuse amorphe ([1]). Ce précipité, par simple vieillissement, se change à la longue en forme α qui présente des raies caractéristiques de diffraction par analyse Debye-Scherrer. Il est plus aisé de préparer cette forme par addition d'ammoniaque, à température supérieure à 60°, à la solution d'un sel de béryllium minéral ou organique ([2]).

La forme dense β orthorhombique ($a = 4.62$ Å, $b = 7{,}039$ Å, $c = 4{,}535$ Å) est préparée par hydrolyse d'une solution de béryllate de soude ([3]) ou par précipitation ammoniacale, dans des conditions de concentration et de pH particulières de solutions de sels de béryllium ([4]).

La forme légère α quadratique ($a = 10{,}84$ Å, $c = 7{,}84$ Å) est instable alors que la forme β est stable. La chaleur de formation de la forme stable est plus grande ([5]), sa tension de dissociation et sa solubilité sont plus faibles ([6]).

Nos recherches ont montré qu'il est possible d'effectuer directement la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ sans faire intervenir des conditions particulières de milieu chimique. En effet, les formes α et amorphe se changent en forme β en présence d'eau à température élevée. La transformation a été suivie par analyse des produits obtenus quand on soumet les hydroxydes instable ou amorphe à l'action conjuguée de la température et de la pression. En se référant à une gamme préparée par un mélange des formes pures α et β, il est possible de déterminer la composition physique d'un hydroxyde quelconque. Cette possibilité repose sur le fait que les raies de diffraction des plans (202) et (400) de la forme α (distances réticulaires 3,19 et 2,72 Å) sont visibles même dans un hydroxyde contenant 90 % de forme β. De même, les raies de diffraction des plans (111) et (021) de la forme β (distances réticulaires : 2,94 et 2,78 Å) sont observables même si l'hydroxyde ne contient que 10 % de cette forme cristalline [([7]), ([8])]. Une gamme de 11 échantillons contenant de 0 à 100 % de forme β permet une estimation de la teneur en forme β avec une précision d'environ 5 %.

Les essais de transformation ont été effectués dans de petits autoclaves de nickel ou d'acier inoxydable placés dans un four thermostaté. Sur la figure ci-après, nous donnons les fractions molaires d'hydroxyde β formé

à partir de produit α pur. La vitesse de transformation croît avec la température, mais demeure sensiblement constante sur une isotherme.

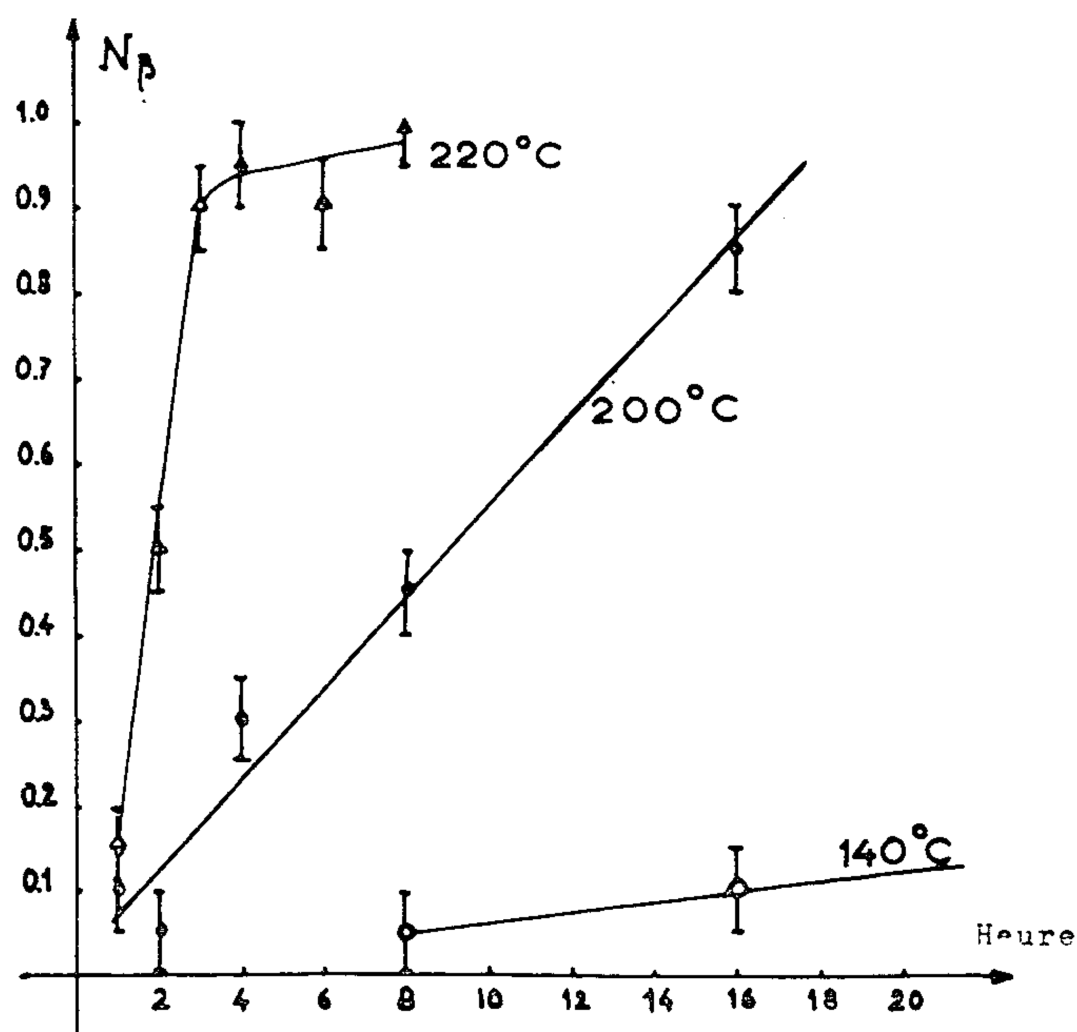
Aux erreurs d'analyse près, on peut admettre qu'aux différentes températures étudiées les fractions molaires de β formé sont données par les équations linéaires suivantes :

à 140°C : $N_\beta = 0{,}0066\, t$;

à 200°C : $N_\beta = 0{,}055\, t$;

à 220°C : $N_\beta = 0{,}315\, t$, où t est exprimée en heures.

En pratique, il est particulièrement aisé d'effectuer la transformation en présence d'un excès d'eau sous forme liquide. Les équations qui précèdent



Fraction molaire d'hydroxyde de β formé en fonction du temps de transformation pour différents isothermes.

sont applicables en état de saturation, donc pour des pressions de 3,57, 15,35 et 22,62 atm/cm².

Pour effectuer cette transformation allotropique, il n'est pas indispensable de se trouver à la pression de saturation de l'eau, mais il faut néanmoins que la pression de vapeur de l'enceinte soit supérieure à la pression de décomposition de l'hydroxyde en oxyde et eau donnée par la formule

$$\log_{10} P = 10{,}55 - 3\,140\, T^{-1},$$

où T est exprimé en degrés Kelvin et P en millimètres de mercure.

Cette condition essentielle est toujours obtenue lorsqu'on opère en dessous de 223°C, en présence d'eau à l'état saturé.

Aux températures inférieures à 140°C, la vitesse de transformation de ce cas de monotropie devient très lente. Par exemple, le maintien à l'ébullition

à 100°C d'une suspension d'hydroxyde α ne provoque pas la transformation spontanée observée à température plus élevée. Notons en outre, que certains corps tels que NaOH ou SiO_2 semblent pouvoir jouer un rôle de catalyseur. En particulier, la présence de silice est un facteur favorisant le grossissement des cristallites.

Alors que l'hydroxyde β, préparé par précipitation chimique ammoniacale, se présente en nodules de taille variable, celui obtenu par voie physique est essentiellement formé de petits octaèdres orthorhombiques parfaitement différenciés de taille moyenne comprise entre 5 et 10 μ.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) HAVESTADT et R. FRICKE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 188, 1930, p. 357.
(2) HUTTIG et TOISCHER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 190, 1930, p. 364.
(3) R. FRICKE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 166, 1927, p. 245.
(4) Brevet français n° 1.130.111.
(5) R. FRICKE et WULLHORST, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 205, 1932, p. 127.
(6) R. A. GILBERT et A. B. GARRETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, n° 21, 1958, p. 5501-5505.
(7) *Z. anorg. allgem. Chem.*, 261, 1950, p. 94-105.
(8) *General Electric*, APEX-684, p. 15.

(Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Étude de l'arséniure de gallium en vue de son utilisation comme détecteur de particules.* Note (*) de M. **André Barraud**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans ces expériences, l'arséniure de gallium de type N de haute résistivité est essayé comme détecteur de particules α. Des rendements de collection de l'ordre de 35 % sont obtenus. La répartition du champ électrique au sein du détecteur est tracée par une méthode photoélectrique, qui permet de mettre en évidence la possibilité d'obtenir des barrières de potentiel de grande épaisseur (1 mm à 800 V). La longueur de ces barrières ne suit pas la loi en $V^{0,5}$ observée dans le germanium et le silicium. Enfin les deux porteurs de charge sont trouvés mobiles, mais leurs libres parcours sont courts dans tous les cas.

Dans le cadre du développement de nouveaux détecteurs de particules à semi-conducteurs, nous avons étudié l'arséniure de gallium. Nous avons cherché à déterminer :

1° les épaisseurs de compteurs réalisables avec les matériaux actuels, et la répartition du champ dans l'épaisseur du compteur;

2° les rendements de collection;

3° le mécanisme de collection des charges.

Dispositifs expérimentaux et mesures. — Les cristaux utilisés sont des cristaux d'arséniure de gallium de type N de haute résistivité (de 10^7 à 10^{10} Ω.cm) ([1]), fabriqués par fusion horizontale et compensés par introduction contrôlée d'oxygène lors de la préparation. Le bruit des cristaux est comparable à celui de l'électronique (environ 25 keV). Les cristaux ont été décapés au brome en solution méthylique ([2]).

Les contacts à caractéristique ohmique ont été réalisés, soit par alliage vers 250°C, soit par évaporation sous vide d'indium avec alliage simultané (400°C).

Les contacts extracteurs ont été réalisés, soit par évaporation d'aluminium sous vide à froid, soit par déposition mécanique d'alliage indium-gallium liquide à la température ambiante. Le volume des échantillons est de quelques millimètres cubes.

La caractéristique (I, V) de chaque détecteur a été relevée; la répartition du champ électrique a pu être tracée grâce à une méthode photoélectrique déjà utilisée ([3]). Cette méthode donne un signal photoélectrique proportionnel à $\mu E \tau$, où μ est la mobilité des porteurs de charge, E le champ électrique, τ la durée de vie. Tant que le taux d'injection reste faible, le signal est proportionnel à E. Pour les champs très élevés, la méthode n'est plus quantitative, car μ et τ varient.

Enfin, une source mince de ^{233}U placée dans l'air à 4 mm des cristaux a servi aux essais de détection. Les impulsions obtenues ont été envoyées dans un amplificateur à large bande associé à un préamplificateur à faible bruit et grande impédance d'entrée (100 MΩ).

Résultats des mesures électriques. — Nos détecteurs se classent en deux catégories :

— ceux équipés de contacts alliés ont une caractéristique ohmique aux faibles champs : exemple, W 2 muni de contacts étain-plomb alliés (résistivité : $10^7\ \Omega$.cm à 32°C). Sa caractéristique est ohmique jusqu'à 25 V (*fig.* 1). Au-delà apparaissent des oscillations [(3), (4)];

— ceux équipés de contacts extracteurs : exemple, K 95 B 2 et W 2 munis tous deux de contacts Al évaporés. Tous présentent des caractéristiques de jonctions polarisées en inverse (*fig.* 1). Une mesure directe

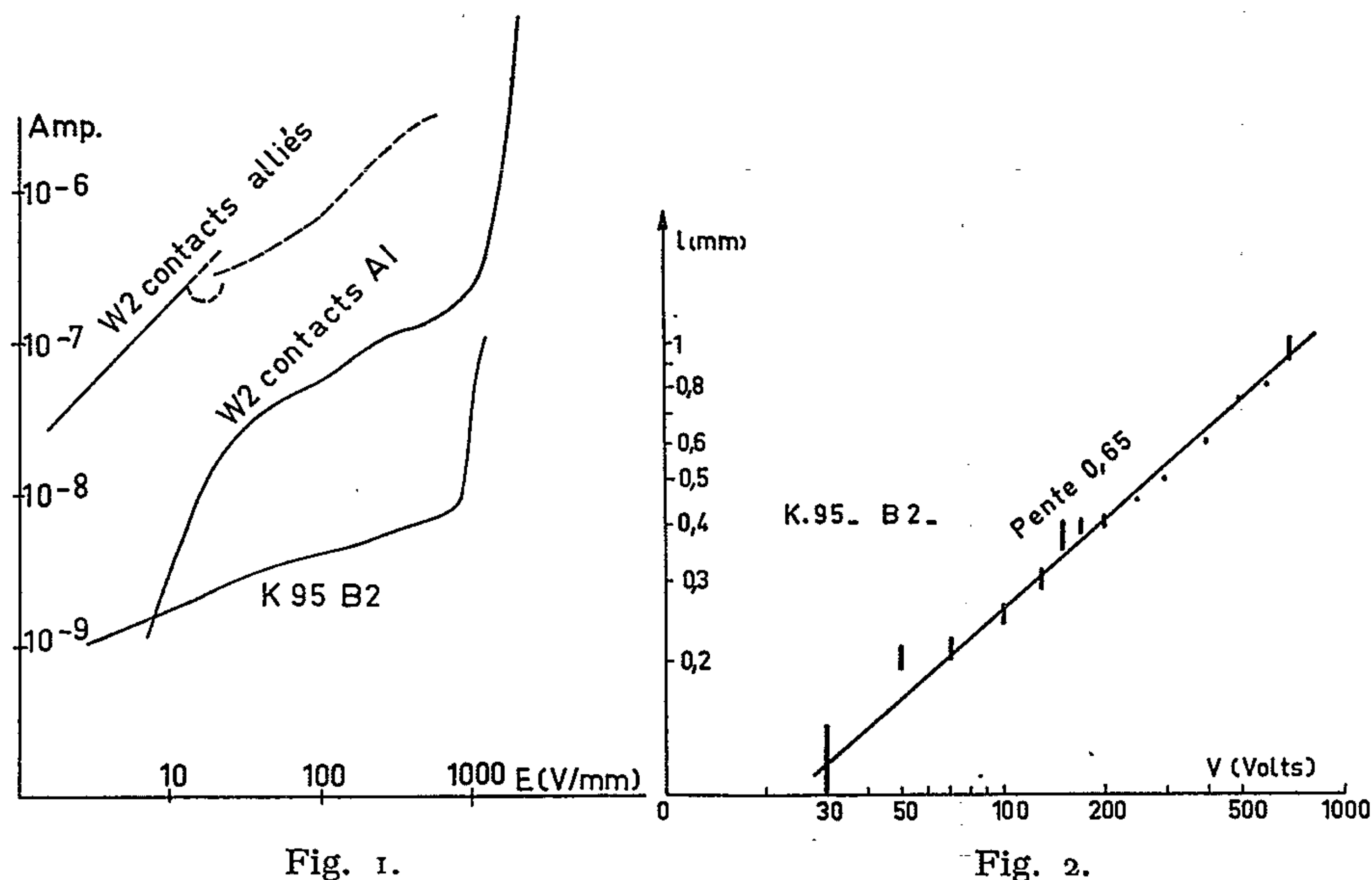


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Caractéristique (I, V) de deux des compteurs.
Fig. 2. — Longueur de la barrière en fonction de la tension appliquée.

de la longueur l de la barrière faite sur K 95 B 2 a montré qu'elle s'allongeait comme prévu avec la tension V appliquée. Mais l'allongement ne suit pas la loi en $V^{0,5}$ attendue :

$$l=\sqrt{\frac{2V\varepsilon}{N_a e}}, \tag{1}$$

où ε est la constante diélectrique et N_a le nombre de centres ionisés. Nous avons trouvé l proportionnel à $V^{0,65}$ (*fig.* 2). Ceci peut s'expliquer par un mécanisme analogue à celui invoqué pour les oscillations dans ces cristaux. Les charges positives fixes qui forment la barrière sont en partie compensées par un piégeage des électrons à champ très élevé (5). Ces charges, devenues fixes, permettent l'allongement de la barrière; ainsi $l = 1$ mm à 800 V pour K 95 B 2.

A faible tension (1) donne $N_a = 2.10^{12}$ cm^{-1} et à 800 V, $N_a = 10^{11}$ cm^{-1} seulement, ce qui implique une compensation des charges fixes presque complète, c'est-à-dire un piégeage de l'ordre de 2.10^{12} charges.cm^{-1}.

Le profil du champ dans la barrière est assez régulier (*fig.* 3 *a*). Quand V croît, la barrière s'allonge, le champ près du contact négatif n'augmentant que peu. Ce phénomène est très gênant pour l'étude des rendements de collection des charges, car il est impossible de calculer le champ qui règne à la cathode.

Résultats de détection. — Nous supposerons jusqu'à plus ample information que l'énergie d'ionisation dans l'arséniure de gallium est de 4,5 eV ([4]). Les impulsions obtenues sortent nettement du bruit de fond de l'électronique, comme en témoignent les spectres de la figure 4. Ces spectres montrent une énergie maximale nette.

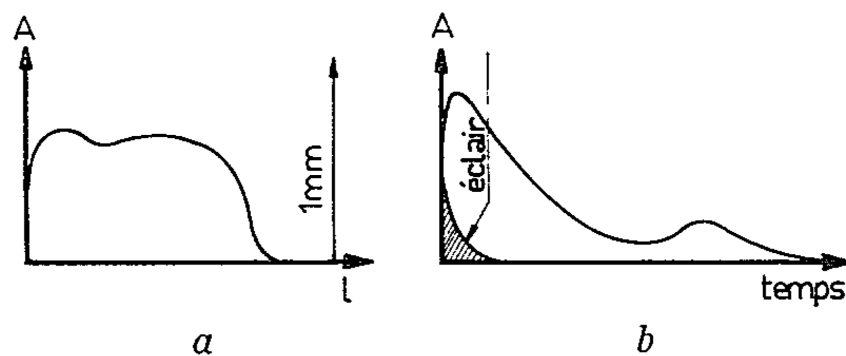


Fig. 3.

Fig. 3 *a*. — Répartition du champ électrique dans K 95-B 2.
Fig. 3 *b*. — Impulsion photoélectrique au-delà de la barrière dans ce cristal.

Elle est de l'ordre de 200 keV pour K 127 et K 95 B 2, et de l'ordre de 1,4 MeV pour W 2 (*fig.* 5). En prenant $\mu = 3\,000\ \text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (mesurée sur des cristaux de même origine), on trouve $\tau = 3.10^{-10}$ s pour K 127 et K 95-N 2, et 5.10^{-9} s pour W 2. Le rendement de collection ne dépasse

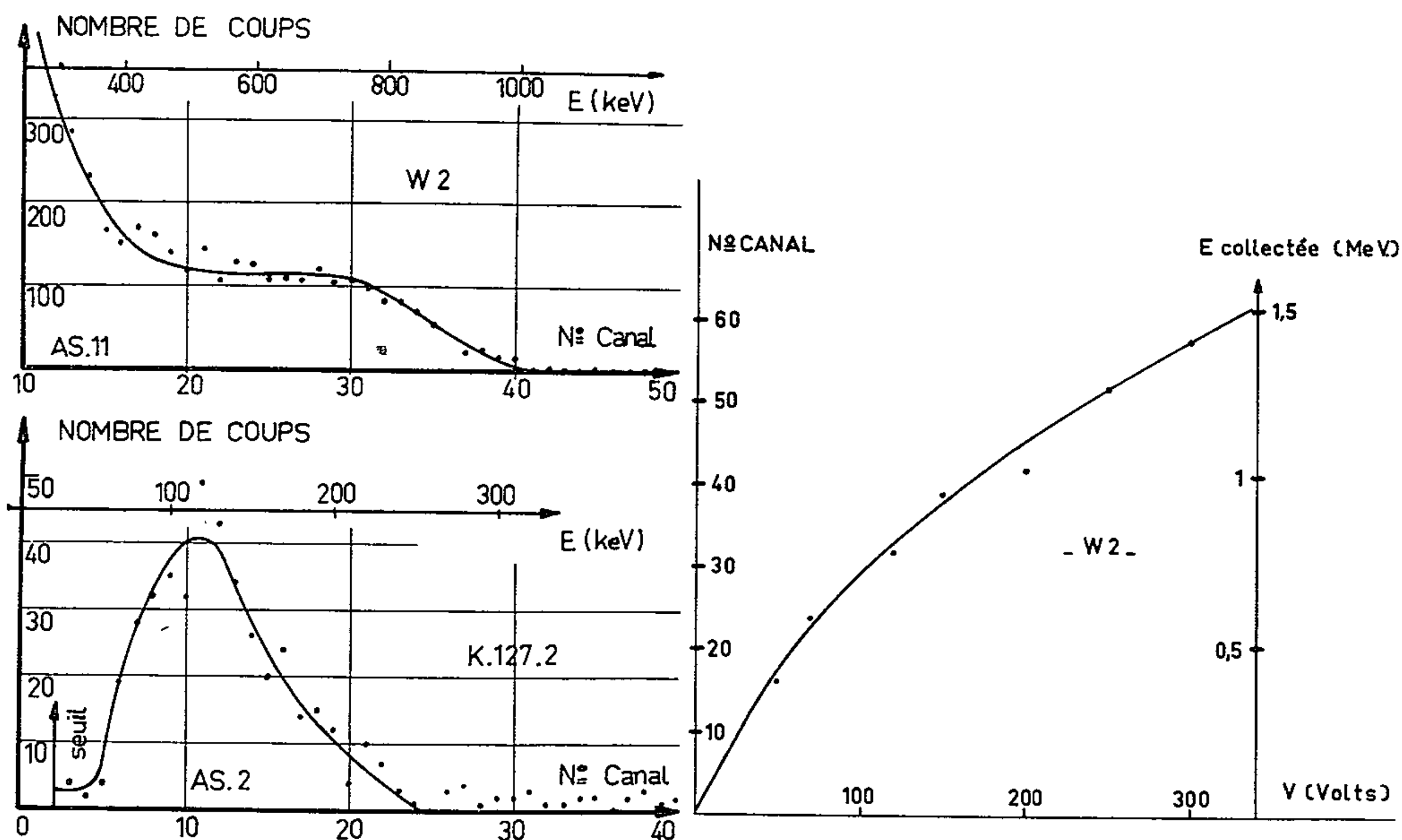


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Spectres tracés à l'aide de particules α sur deux des détecteurs.
Fig. 5. — Énergie maximale des spectres en fonction de la tension appliquée (détecteur W 2, contacts Al).

pas 35 % aux champs les plus élevés (5 000 V.cm^{-1}). Dans ces conditions, nous n'avons pas pu mesurer l'énergie d'ionisation dans l'arséniure de gallium, la valeur du champ électrique n'étant pas connue exactement à la cathode.

Rôle des trous dans la collection. — Afin de connaître le mécanisme de collection, nous avons cherché à voir quelles sont les charges participant à la collection. Il apparaît d'abord que les particules α ne sont pas vues si elles sont envoyées sur l'électrode positive. Ceci est dû à la faiblesse du champ électrique à l'anode, car nous avons pu avoir la preuve que les trous sont mobiles dans l'arséniure de gallium de type N compensé. Pour des éclairs envoyés sur le cristal un peu au-delà de l'extrémité de la barrière, les impulsions obtenues ont l'allure de la figure 3 *b*; la contribution des électrons y est rapide et visible dès la zone de champ faible. Puis la contribution des trous devient importante au moment où ceux-ci atteignent la région de champ intense. L'allure de la seconde impulsion, qui s'écrase quand l'éclair s'éloigne de la zone de champ intense, indique un certain piégeage. Le libre parcours des trous est trop faible pour être mesuré mécaniquement ($< 100\ \mu$).

Conclusions. — De ces expériences, il ressort que dans l'arséniure de gallium de type N de haute résistivité aucun facteur ne semble rédhibitoire vis-à-vis de la détection des particules : les deux types de porteurs sont mobiles, des barrières épaisses peuvent être obtenues, le bruit est faible. Seule la durée de vie des porteurs est encore trop faible pour obtenir une collection totale des charges. Elle dépend étroitement de la méthode de fabrication, en raison du grand nombre d'impuretés introduites (6).

Actuellement l'emploi de ces compteurs à champ élevé est gêné par l'apparition de régimes oscillants, qu'on peut retarder par l'emploi de contacts extracteurs. Lorsque le matériau sera suffisamment pur, des compteurs à conductivité pourront permettre des champs uniformes sur de grandes épaisseurs.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) Cristaux provenant du S. E. R. L., Baldock, Angleterre et de la Siemens-Schuckert, Allemagne.

(2) FULLER et ALLISON, *J. Elc. Soc.*, Manuscrit reçu en juin 1962.

(3) BARRAUD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3632.

(4) NORTHROP, THORNTON et TREZISE, *Sol. State Elec.* (sous presse).

(5) RIDLEY et WATKINGS, *Phys. Chem. Solids*, 22, 1961, p. 155.

(6) WERNER et KERN, *J. Elec. Soc.*, 109, n° 8, 1962, p. 700 et suiv.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination des paramètres tensoriels de la diffusion deuton-proton (faisceau incident de* 22 MeV). Note (*) de

MM. **René Beurtey, Robert Chaminade, Alain Falcoz, Takashi Mikumo, André Papineau, Jean Saudinos, Larry Schecter** et **Jacques Thirion**, transmise par M. Francis Perrin.

Les auteurs ont mesuré deux paramètres de polarisation tensorielle dans la diffusion deuton-proton, en utilisant le faisceau de deutons polarisés de 22 MeV du cyclotron de Saclay. Les distributions angulaires de ces paramètres sont présentées.

La connaissance des forces tensorielles nucléon-nucléon commence à l'interprétation du moment quadrupolaire du deuton par Rabi et Nordsieck ([1]). Toutefois, cette donnée, même conjuguée à la valeur du moment magnétique du deuton, laisse une incertitude ([2]) sur ces forces. Les diffusions nucléon-nucléon font intervenir des forces tensorielles ([3]), mais d'une façon peu sensible et complexe. Un phénomène lié directement à cette question est la polarisation tensorielle dans la diffusion deuton-proton.

Aux énergies qui nous intéressent, 7,3 MeV dans le centre de masse, il est établi que la polarisation vectorielle dans la diffusion proton-deuton est pratiquement nulle ([4]). Même dans ce cas, Brockman ([5]) a montré d'une façon générale qu'il faut s'attendre à des valeurs mesurables de la polarisation tensorielle. Il en a donné des valeurs dans le cas de l'approximation de Born et de la diffusion directe, c'est-à-dire sans « pick-up » ni « knock-out ».

Nous avons entrepris la mesure des paramètres de polarisation tensorielle en utilisant le faisceau de deutons de 22 MeV polarisé tensoriel-

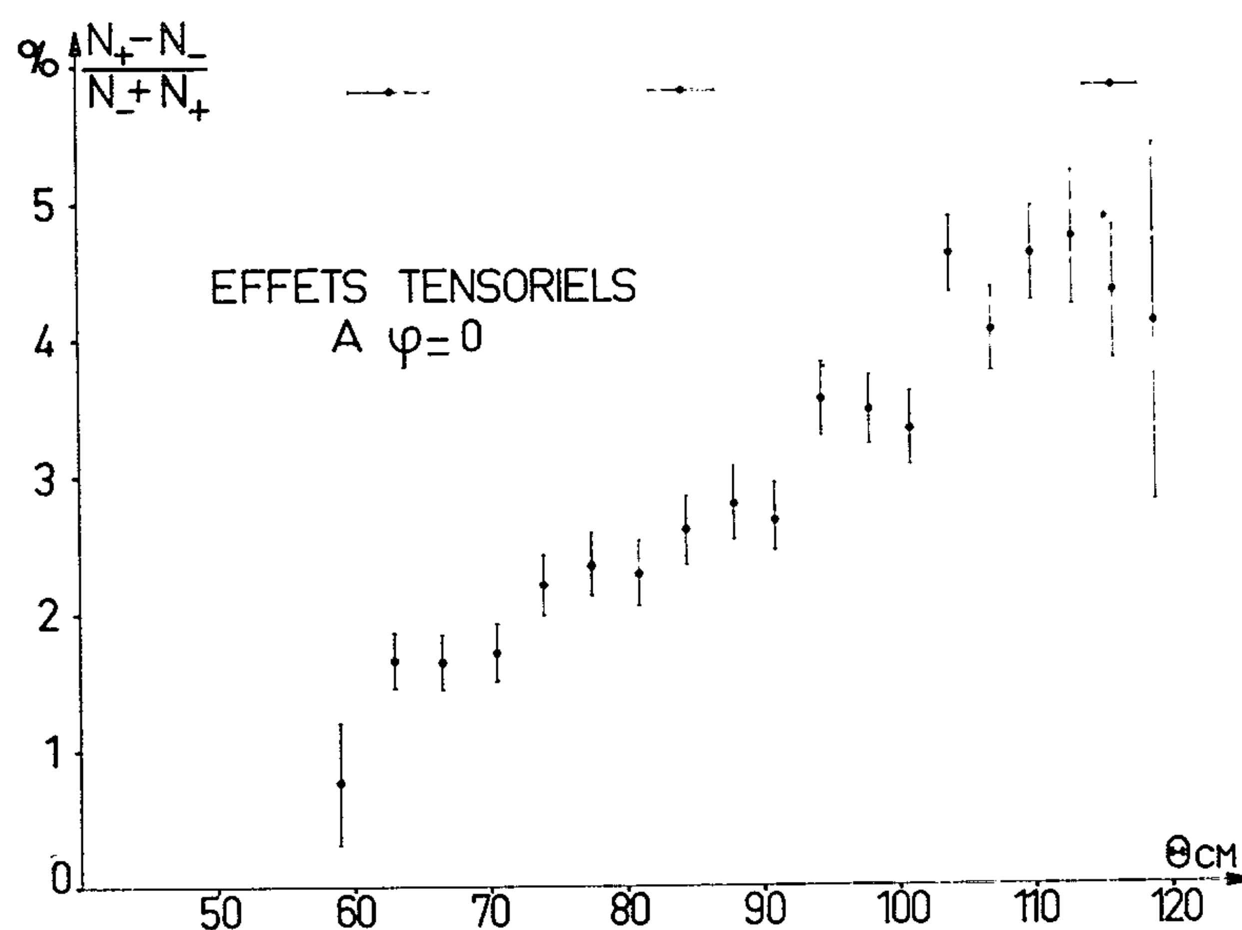


Fig. 1.

lement selon la méthode déjà décrite [6]. La cible est une bande de polyéthylène de 2 mm de large et d'épaisseur 7 mg/cm². La détection est faite par coïncidence deuton-proton et l'angle est donné par l'analyse en

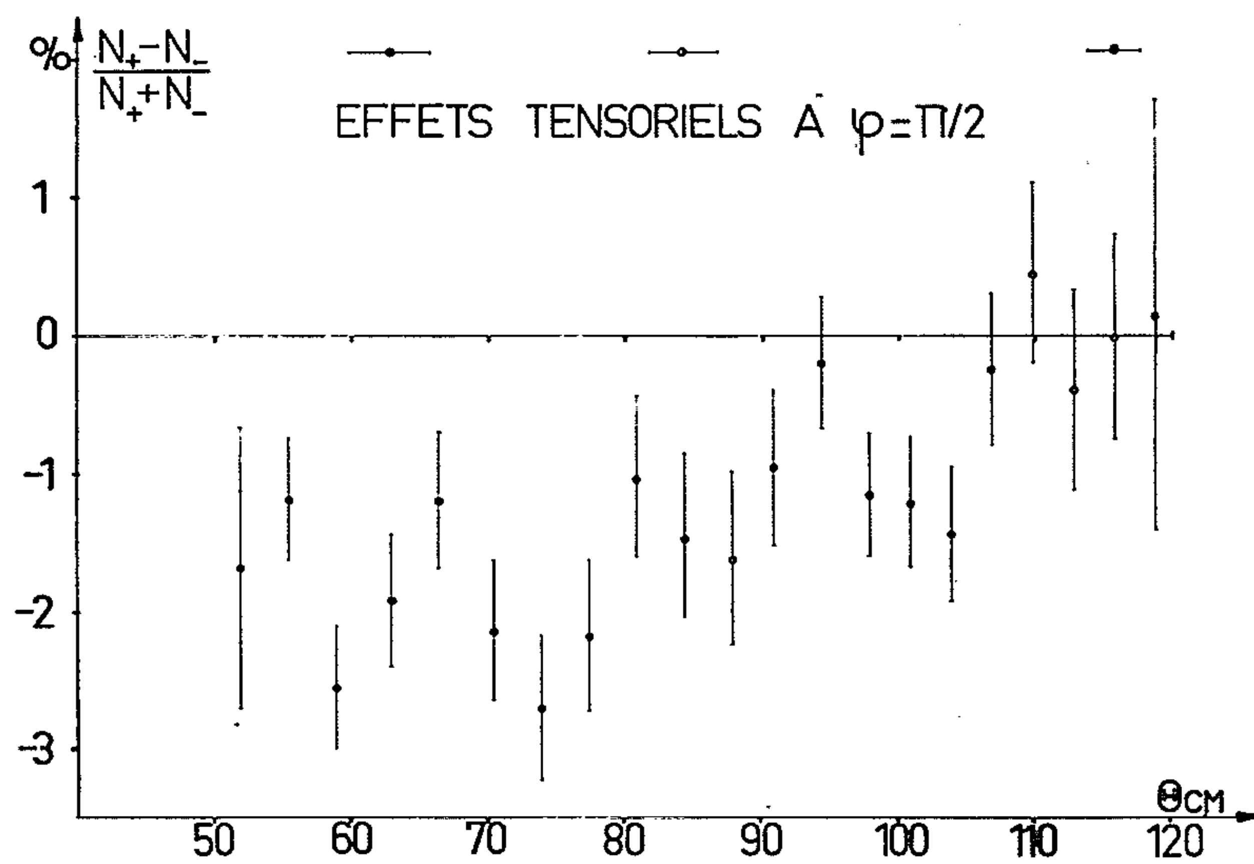


Fig. 2.

amplitude des impulsions du détecteur deuton (détecteur au silicium de 5 mm d'épaisseur).

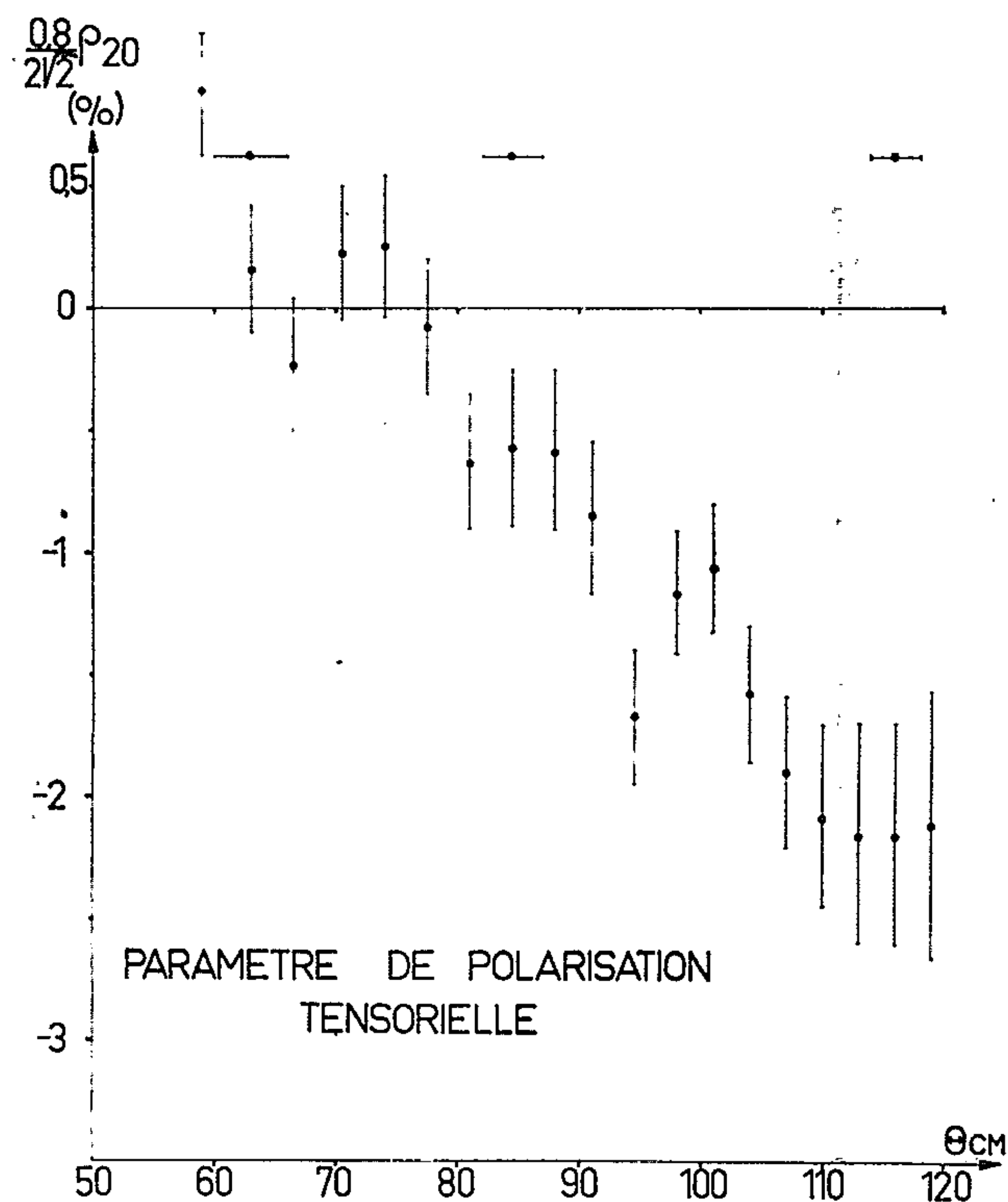


Fig. 3.

Il importe de sélectionner les deutons dans l'un des détecteurs. Cela est assuré par deux méthodes appliquées successivement, soit à partir de la cinématique (détection des protons à des angles supérieurs à 32° par détecteur cristal Cs I), soit à partir des considérations d'amplitude pour des angles de protons inférieurs à 32° (les deutons correspondants ont un spectre en énergie qui ne peut prêter à confusion).

La méthode de polarisation, où les signes de polarisation tensorielle sont inversés périodiquement avec une fréquence rapide, permet d'éviter tout effet de géométrie. Les erreurs sont alors uniquement d'ordre

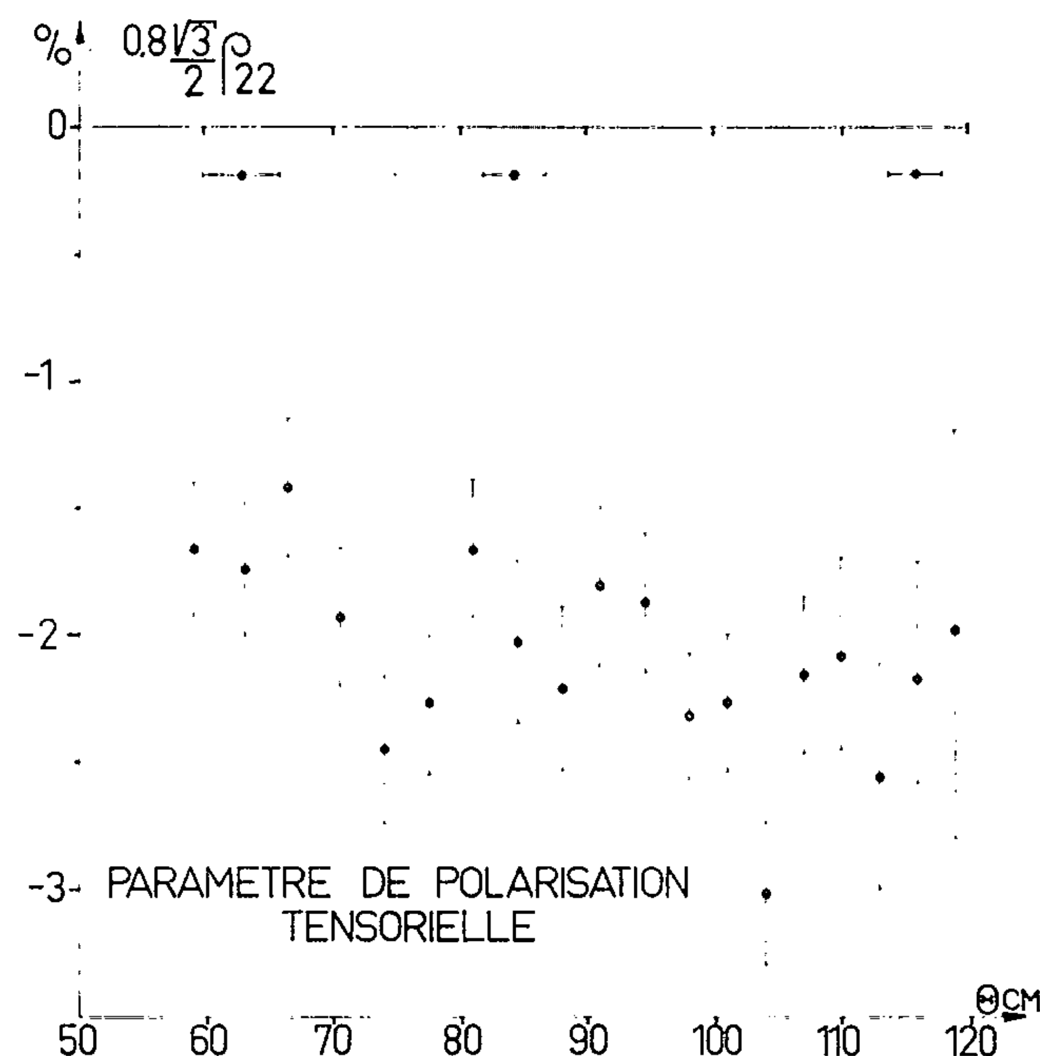


Fig. 4.

statistique. Rappelons que la section efficace $d\sigma/d\Omega$ est donnée dans notre cas « tensoriel » par

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{n-p}} \left[1 - \frac{\beta}{2} \rho_{2,0}(\theta) - \sqrt{\frac{3}{2}} \beta \rho_{2,2}(\theta) \cos 2\varphi \right],$$

où $(d\sigma/d\Omega)_{\text{n-p}}$ est la section efficace dans le cas d'un faisceau incident non polarisé; β est la polarisation tensorielle du faisceau ($\beta \simeq \pm 0{,}8/\sqrt{2}$ alternativement, le facteur 0,8 représentant l'atténuation de la polarisation due essentiellement aux deutons non polarisés provenant du gaz résiduel du cyclotron); $\rho_{2,0}(\theta)$ et $\rho_{2,2}(\theta)$ sont les paramètres tensoriels décrivant la réaction; φ est l'angle du plan de diffusion par rapport au plan horizontal de symétrie de la polarisation incidente.

Les résultats sont présentés sur les figures 1 et 2 donnant les mesures à $\varphi = 0$ et $\varphi = \pi/2$. Les paramètres $\rho_{2,0}$ et $\rho_{2,2}$ s'en déduisent et sont portés dans les figures 3 et 4. Les erreurs portées sont les erreurs statis-

tiques. La limitation en angles provient de l'absorption des particules de basse énergie dans diverses parties du dispositif qui n'a pas été conçu spécialement pour le problème étudié ici.

Le domaine d'angles peut être facilement accru dans l'avenir, de même que les erreurs statistiques peuvent être facilement atténuées.

Les courbes établissent que la polarisation tensorielle est effectivement observable avec précision. L'allure générale en fonction de θ_{CM} est voisine de celle prévue par Brockman (5) dans l'approximation de Born. Des calculs théoriques plus précis sont nécessaires pour pouvoir effectuer une comparaison quantitative.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) A. NORDSIECK, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 310.

(2) W. RARITA et J. S. SCHWINGER, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 436.

(3) *Voir*, par exemple, G. BREIT, C. KITTEL et H. M. THAXTON, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 255.

(4) L. ROSEN et J. E. BROLLEY, *Proceedings of the second U. N. International Conference on the Peaceful uses of Atomic Energy*, Genève, 1958.

(5) K. N. BROCKMAN, Communication privée.

(6) R. BEURTEY et coll. *J. Phys.* (sous presse).

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Effet des impuretés paramagnétiques anisotropes sur la relaxation nucléaire dans les métaux non cubiques.* Note (*) de MM. **Raymond Orbach** et **Philippe Pincus**, présentée par M. Louis de Broglie.

MM. Benoit, de Gennes et Silhouette ont montré que des impuretés paramagnétiques d'état S peuvent donner lieu à la relaxation des spins nucléaires dans un métal à basse température et en champ faible. Le couplage entre les spins nucléaires et les impuretés est du type Ruderman-Kittel. Le but de cette Note est de montrer que les impuretés paramagnétiques des états non S ont une influence importante. Par exemple, T_1 devient anisotrope et le domaine de validité ne se limite pas aux champs faibles.

MM. Benoit, de Gennes et Silhouette ([1]) ont analysé l'effet des impuretés paramagnétiques à l'état S (gadolinium par exemple), sur le temps de relaxation longitudinal (T_1) dans les métaux. Ils considèrent :

1° une interaction scalaire $A\vec{I}.\vec{s}$ entre les électrons de conduction $(\vec{s})$ et les spins nucléaires $(\vec{I})$;

2° une interaction purement scalaire ([2]) $\Gamma\vec{S}.\vec{s}$ entre les électrons de conduction et les spins localisés $(\vec{S})$ des impuretés de terres rares. Le résultat de ces interactions est une interaction effective ([3]) entre un noyau et une impureté du type dit « Ruderman-Kittel » :

$$\mathcal{H} = B(R)\,\vec{I}.\vec{S}. \tag{1}$$

avec

$$B(R) = \frac{\Gamma A(\Omega k_F^2)^2}{4\pi^3 E_F} f(2k_F R) \tag{2}$$

(R, distance du noyau à l'impureté; Ω, volume atomique de la matrice; k_F est défini par $E_f = \hbar^2 k_F^2/2m$ et $f(\rho) = (\rho\cos\rho - \sin\rho)/\rho^4$).

L'interaction (1) relaxe les spins nucléaires si le spectre des fluctuations de S_x et de S_y contient la fréquence nucléaire ω_n. Dans un champ magnétique, la séparation des niveaux d'énergie nucléaire est d'un ordre de grandeur 1000 fois plus petit que la séparation électronique. Donc le taux de relaxation électronique des impuretés (τ_e) doit être de l'ordre de grandeur de la fréquence de résonance électronique (ω_e). Benoit et ses collaborateurs trouvent qu'un noyau à une distance R de cette impureté, relaxe à un taux

$$\frac{1}{T_R} \approx \left[\frac{B(R)}{\hbar}\right]^2 S(S+1)\frac{\tau_e}{1+(\omega_e\tau_e)^2}. \tag{3}$$

Ces auteurs comparent le temps de relaxation global tiré de (3) avec les mécanismes de Korringa ([4]) et avec celui de la diffusion de spin ([5]). Ils supposent que le temps de relaxation électronique (ω_e) de l'impureté est déterminé aussi par un mécanisme de Korringa. En champ faible

$(\omega_e\tau_e \ll 1$, $H \approx 10$ Oe) et à basse température $[T \ll 2S(S+1)x^{4/3}T_f]$ (x, concentration atomique des impuretés, $kT_F = E_f$), ils trouvent que l'interaction indirecte (1) sera la plus importante pour la relaxation nucléaire. Dans ce domaine $(\omega_e\tau_e \ll 1)$ $T_1 \propto T$. A des températures plus basses ($T \sim 1^oK$), on a $\omega_e\tau_e \approx 1$ et nous prédisons un taux maximal de la relaxation $(1/T_1)$.

Le but de cette Note est de montrer que d'autres impuretés paramagnétiques de moment orbital non nul peuvent jouer un rôle important et viennent modifier les résultats de la référence [1]. Quand les impuretés ont leurs tenseurs g anisotropes, l'interaction Ruderman-Kittel (1) devient aussi anisotrope. La part anisotrope de (1) contient un terme de la forme I_xJ_z où $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ est le moment angulaire total de l'ion de l'impureté de terre rare. Ce terme donne un T_1 anisotrope avec une dépendance en τ_e de la forme [5]

$$\frac{\tau_e}{1+(\omega_n\tau_e)^2}. \tag{4}$$

Considérons maintenant les impuretés de terres rares de moment orbital non nul (par exemple, Ho, Tb, Yb) dans une matrice hexagonale. Le tenseur g d'impureté est anisotrope parce que l'interaction entre le moment orbital de l'ion et le champ cristallin supprime la dégénérescence du niveau J. Exprimé en fonction du moment angulaire total de l'ion $\vec{J}$, le spin $\vec{S}$ est donné par $\vec{S} = \left(\vec{\vec{g}} - \vec{\vec{1}}\right)\vec{J}$. L'interaction indirecte (1) devient

$$\mathcal{H} = B(R)\,\vec{I}.\left(\vec{\vec{g}} - \vec{\vec{1}}\right).\vec{J}. \tag{5}$$

Quand le champ magnétique est dirigé le long de l'axe de symétrie de l'échantillon $\vec{\vec{g}}$ est diagonal :

$$\vec{\vec{g}} = \begin{pmatrix} g_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\perp} \end{pmatrix} \tag{6}$$

Si l'angle entre l'axe de symétrie et le champ est θ, $\vec{\vec{g}}(\theta)$ devient

$$\vec{\vec{g}}(\theta) = \begin{pmatrix} g_{\parallel}\cos^2\theta + g_{\perp}\sin^2\theta & (g_{\perp} - g_{\parallel})\sin\theta\cos\theta & 0 \\ (g_{\perp} - g_{\parallel})\sin\theta\cos\theta & g_{\parallel}\sin^2\theta + g_{\perp}\cos^2\theta & 0 \\ 0 & 0 & g_{\perp} \end{pmatrix} \tag{7}$$

La part anisotrope est

$$\mathcal{H}_{\text{anis}} = B(R)\,I_xJ_z(g_{\perp} - g_{\parallel})\sin\theta\cos\theta. \tag{8}$$

Le taux de relaxation correspondant à (3) est

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{3}\left[\frac{B(R)}{\hbar}\right]^2 J(J+1)(g_{\perp} - g_{\parallel})^2 \sin^2\theta \cos^2\theta \frac{\tau_e}{1+(\omega_n\tau_e)^2}.$$

Ce mécanisme de relaxation n'est pas limité au domaine des champs faibles par la condition $\omega_n\tau_e \leqslant 1$. Si τ_e est encore déterminé par le mécanisme de Korringa, on aura $T_1 \propto T$ à basse température. Le mécanisme se distingue de celui causé par les impuretés isotropes par le fait que T_1 dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport à l'axe de symétrie du cristal.

Les auteurs ont bénéficié de fructueuses communications et discussions avec les Professeurs P. G. de Gennes et A. Portis.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) H. Benoit, P. G. de Gennes et D. Silhouette, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3841.
(2) P. G. de Gennes, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 510.
(3) M. Ruderman et C. Kittel, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 99.
(4) J. Korringa, *Physica*, 16, 1950, p. 601.
(5) *Voir*, par exemple, A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford at the Clarendon Press, 1961, chap. VIII et R. Orbach et J. H. Van Vleck, *Phys. Rev. Lett.* (sous presse).

(*Department of Physics, University of California, Los Angeles and Berkeley.*)

RÉACTEURS NUCLÉAIRES. — *Sur la mesure de basses réactivités à l'aide des fluctuations statistiques de sources.* Note (*) de M. **Maurice Surdin**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit deux méthodes de détermination de réactivité, à partir des fluctuations statistiques du nombre des neutrons d'un réacteur sous critique. L'une des méthodes utilise l'« intensité spectrale », l'autre le nombre par unité de temps de « passages par zéro » des fluctuations du nombre des neutrons.

Récemment plusieurs [(1) à (4)] méthodes de mesure de réactivité d'un réacteur sous critique ont été proposées. Dans toutes ces méthodes la réactivité est déduite de la « réponse » du réacteur à une modulation imposée à la source de neutrons.

Cependant, dans certains cas, en particulier dans le cas de très grands réacteurs, l'application de ces méthodes présente des difficultés. Afin d'éviter ces difficultés, il a paru intéressant de considérer la mesure de réactivité à partir de la « réponse » du réacteur aux fluctuations statistiques de source.

Considérons l'équation cinétique du réacteur (2) :

$$\frac{d^2N}{dt^2} - (\omega_1 + \omega_2)\frac{dN}{dt} + \omega_1\omega_2 N = \lambda S + S', \tag{1}$$

N est le nombre total des neutrons dans le réacteur $\alpha = (\beta k - \delta k)/\theta$, k est le facteur de multiplication, θ la durée de vie des neutrons, λ la constante radioactive des neutrons retardés et S l'intensité des sources propres du réacteur.

ω_1 et ω_2 sont les racines de l'équation caractéristique. Pour un réacteur sous critique ω_1 et ω_2 sont négatifs et sensiblement égaux à $-\alpha$ et $-\lambda$, respectivement.

L'intensité S des sources n'est constante qu'en moyenne. Autour de cette valeur moyenne elle fluctue au cours du temps. Étudions les fluctuations n de N dues aux fluctuations s de S. Pour cela considérons la fonction d'autocorrélation $\varphi_{nn}(\tau)$. L'équation différentielle donnant $\varphi_{nn}(\tau)$ s'obtient en prenant l'équation (1) (où N est remplacé par n et S par s) au temps t et au temps $t-\tau$ en les multipliant membre à membre et en sommant. Moyennant certaines relations entre fonctions d'autocorrélation et leurs dérivées (5), on obtient

$$\varphi''''_{nn}(\tau) - (\omega_1^2 + \omega_2^2)\,\varphi''_{nn}(\tau) + \omega_1^2\omega_2^2\,\varphi_{nn}(\tau) = \lambda^2\varphi_{ss}(\tau) + \varphi_{s's'}(\tau). \tag{2}$$

Les fluctuations de la source s sont dues à des impulsions très brèves de neutrons. De sorte que le second membre de l'équation (2) n'a une valeur notable que pour des temps très courts. Pour les temps qui nous intéressent, supérieurs à $1/\alpha$, le second membre est négligeable. Dans ces

conditions, la solution de l'équation (2) est

$$(3)\qquad \varphi_{nn}(\tau) = C_1 e^{\varpi_1\tau} + C_2 e^{\omega_2\tau} + C_{-1} e^{-\omega_1\tau} + C_{-2} e^{-\omega_2\tau},$$

où $C_{\pm 1}$ et $C_{\pm 2}$ sont des constantes indépendantes de τ.

Si l'on considère les valeurs de $\tau \geq 0$ la solution (3) devient

$$(4)\qquad \varphi_{nn}(\tau) = C_1 e^{\varpi_1\tau} + C_2 e^{\omega_2\tau}.$$

On peut déterminer les constantes C_1 et C_2. Soit T la durée, très brève, de l'impulsion s et posons $\int_0^T s\,dt = q$. On trouve en considérant la réponse du réacteur à une impulsion très brève :

$$(5)\qquad \varphi_{nn}(\tau) = \frac{\lambda^2 q^2}{2(\omega_2^2 - \omega_1^2)}\left[\frac{e^{\omega_2\tau}}{\omega_2} - \frac{e^{\omega_1\tau}}{\omega_1}\right].$$

Ce résultat nous a conduit aux deux méthodes de mesure de réactivité suivantes :

a. Analyse en fréquence. — Considérons la composante spectrale d'intensité de la fluctuation de n, on a ([5]) :

$$(6)\qquad \langle n^2 \rangle_\nu = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \varphi_{nn}(\tau)\cos 2\pi\nu\tau\,d\tau = \frac{\lambda^2 q^2}{2\pi(\omega_1^2 + \omega^2)(\omega_2^2 + \omega^2)}, \qquad \text{avec}\quad \omega = 2\pi\nu.$$

Généralement $|\omega_1| \gg |\omega_2|$. Si l'on effectue deux mesures de $\langle n^2 \rangle_\nu$ à deux fréquences différentes, par exemple ω' et ω'' telles que

$$|\omega_2| < \omega' < |\omega_1| \qquad \text{et} \qquad \omega'' \cong |\omega_1|$$

le rapport de ces deux mesures donne ω_1, d'où la réactivité.

b. Nombre de « passages par zéro ». — n fluctue autour de la valeur zéro. Le nombre de passages de n, pendant une seconde, par la valeur zéro est donné par ([6]) :

$$(7)\qquad N_1 = \frac{1}{\pi}\left[-\frac{\varphi''_{nn}(0)}{\varphi_{nn}(0)}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Utilisons la valeur de $\varphi_{nn}(\tau)$ donnée par l'équation (5), on trouve

$$(8)\qquad N_1 = \frac{1}{\pi}(\omega_1\omega_2)^{\frac{1}{2}} \cong \frac{1}{\pi}(\alpha\lambda)^{\frac{1}{2}}.$$

Connaissant λ il suffirait de compter le nombre par seconde de passages de n par zéro pour déduire α et la réactivité.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

([1]) T. E. Stern, J. Valat et J. Cazemajou, *B. I. S. T.*, n° 61, mai 1962.
([2]) C. Kassimatis, M. Surdin et J. Weill, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3456.
([3]) M. Surdin, C. Kassimatis et J. Valat, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3845.
([4]) M. Surdin et C. Kassimatis, *Applications of Correlation functions to Nuclear Reactor Control* (sous presse).
([5]) J. Bernamont, *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 71.
([6]) S. O. Rice, *Bell. Syst. Tech. J.*, 23, 1944, p. 282; 24, 1945, p. 46.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la réaction de l'hydrogène avec le sodium liquide.* Note (*) de MM. **Gérard Naud**, **Jacques Sannier** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

La réaction de l'hydrogène avec le sodium a été étudiée entre 150 et 250°C, sous une pression d'environ 150 mm de mercure. D'après la variation de la vitesse de réaction avec la température, l'énergie d'activation qui peut être associée au processus est égale à 16,5 kcal/mole.

La réaction Na + H → NaH a été étudiée par plusieurs auteurs, notamment Troost et Hautefeuille (1), Ephraïm et Michel (2), et plus récemment Hérold (3), ce dernier ayant déterminé sa vitesse entre 80 et 140°C. Dans le cadre d'une étude plus générale du système Na—O_2—H_2 (4), nous avons été conduits à étudier cette réaction à des températures comprises entre 150 et 250°C.

Nous avons adopté la même définition que Hérold (3) pour la vitesse de réaction. Soient : dx le nombre de centimètres cubes (TPN) d'hydrogène qui se combine avec le sodium en un temps infiniment petit dt, s la surface de sodium au contact du gaz (en cm²) et p la pression d'hydrogène (en mm de mercure). La vitesse de réaction (en cm³/h par unité de surface) est alors donnée par la formule

$$V = \frac{1}{s}\frac{760}{p}\frac{dx}{dt}.$$

Les essais ont été effectués à l'aide de l'appareil représenté par la figure 1 ; on introduit dans l'enceinte réactionnelle (c) une ampoule de verre contenant le sodium (d) et une masselotte (m) constituée par un barreau d'acier doux enrobé de verre. L'appareil étant sous vide, l'ampoule est cassée à l'aide de la masselotte, elle-même actionnée par un aimant. Le sodium est alors fondu à l'aide d'un épiradiateur et rassemblé dans l'ampoule inférieure (f).

Environ 20 cm³ d'hydrogène préalablement séché et débarrassé de son oxygène sont prélevés dans la réserve (a) au moyen de la pompe Toepler (b), mesurés dans l'éprouvette (e), puis mis en présence du sodium. Le volume de l'enceinte étant d'environ 100 cm³, la pression d'hydrogène est de l'ordre de 150 mm de mercure. Le sodium est ensuite chauffé et maintenu à la température désirée pendant toute la durée de la réaction. L'évolution de la pression d'hydrogène est suivie au moyen de la jauge de Mac Leod.

Le sodium est ensuite refroidi rapidement jusqu'à la température ambiante; l'hydrogène non fixé est alors recueilli et son volume mesuré.

Après scellement de l'ampoule (*f*), l'enceinte est chauffée sous vide de manière à détruire toute trace d'hydrure qui aurait pu se former hors de l'ampoule. Le gaz recueilli est mesuré et analysé par chromatographie, ce qui permet de calculer la quantité d'hydrogène fixée sur le sodium contenu dans l'ampoule.

Nous avons tout d'abord opéré à température constante, en ne faisant varier que le temps de contact du sodium et de d'hydrogène. Les résultats obtenus sont les suivants :

Volume de H_2 fixé (cm^3).	Temps de réaction (h).	P (mm Hg).	s (cm^2).	θ (°C).	V ($cm^3/cm^2.h$).
0,070	3	149	4,0	170	0,030
0,095	4	147	4,1	170	0,031
0,120	5	145	4,2	170	0,030

A une température donnée, la vitesse de réaction est donc constante, tout au moins dans l'intervalle de temps considéré. D'autre part, si l'on calcule cette vitesse d'après la formule établie expérimentalement par Hérold ([3]) entre 80 et 140°C, on obtient 0,028 $cm^3/cm^2.h$ à 170°C. L'accord entre les deux méthodes est donc satisfaisant.

Nous avons ensuite opéré à différentes températures :

Volume de H_2 fixé (cm^3).	Temps de réaction (h).	P (mm Hg).	s (cm^2).	θ (°C).	V ($cm^3/cm^2.h$).
0,085	5	150	4,35	160	0,0198
0,120	5	145	4,20	170	0,0299
0,093	2	152	5,10	180	0,0456
0,095	1	175	4,15	200	0,0997
0,190	1	155	3,70	240	0,2518

La figure 2, représentant la variation du logarithme de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température absolue T, montre que les quatre derniers points sont remarquablement alignés. L'équation de la droite représentative, calculée par la méthode des moindres carrés, est

$$\log V = -3610\,T^{-1} + 6,629. \qquad (1)$$

Cette équation définit log V avec une précision satisfaisante de $\pm 0,008$ en valeur absolue, ce qui correspond à environ $\pm$ 0,5 % en valeur relative.

On déduit de la pente de la droite l'énergie d'activation du processus étudié, soit

$$E = 4,576 \times 3,6 = 16,5\ \text{kcal}. \qquad (2)$$

Malgré l'excellent alignement des points expérimentaux, ceux-ci étant peu nombreux, l'intervalle de confiance définissant la précision de la détermination de E est de 0,6 kcal environ, soit 4 % en valeur relative.

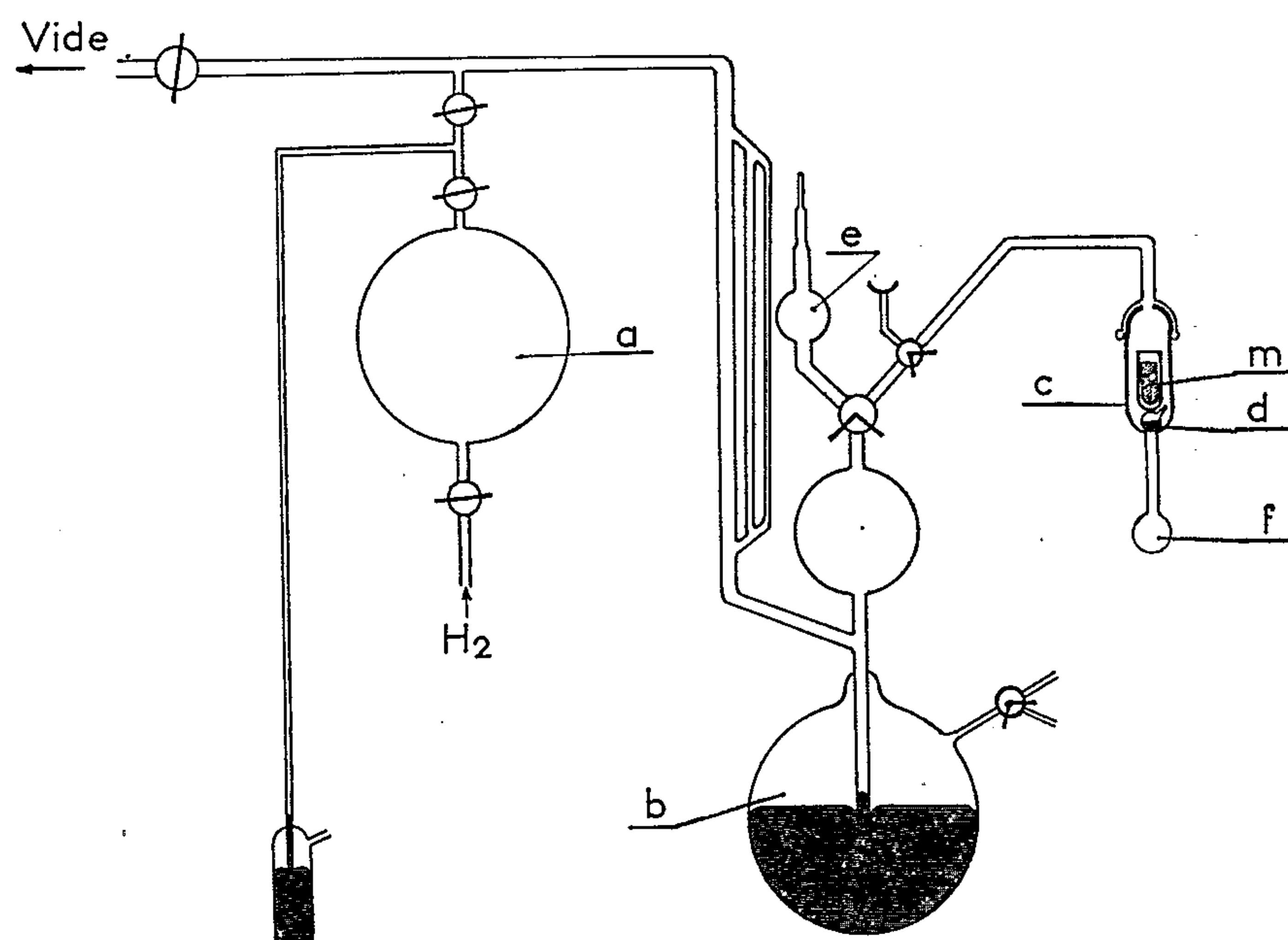


Fig. 1. — Schéma de l'appareillage utilisé.

Le dernier essai, effectué à 240°C, donne pour log V une valeur expérimentale de — 0,599, alors que l'équation (1) conduit à la valeur calculée de — 0,407. L'écart entre ces deux valeurs est environ 50 fois la grandeur

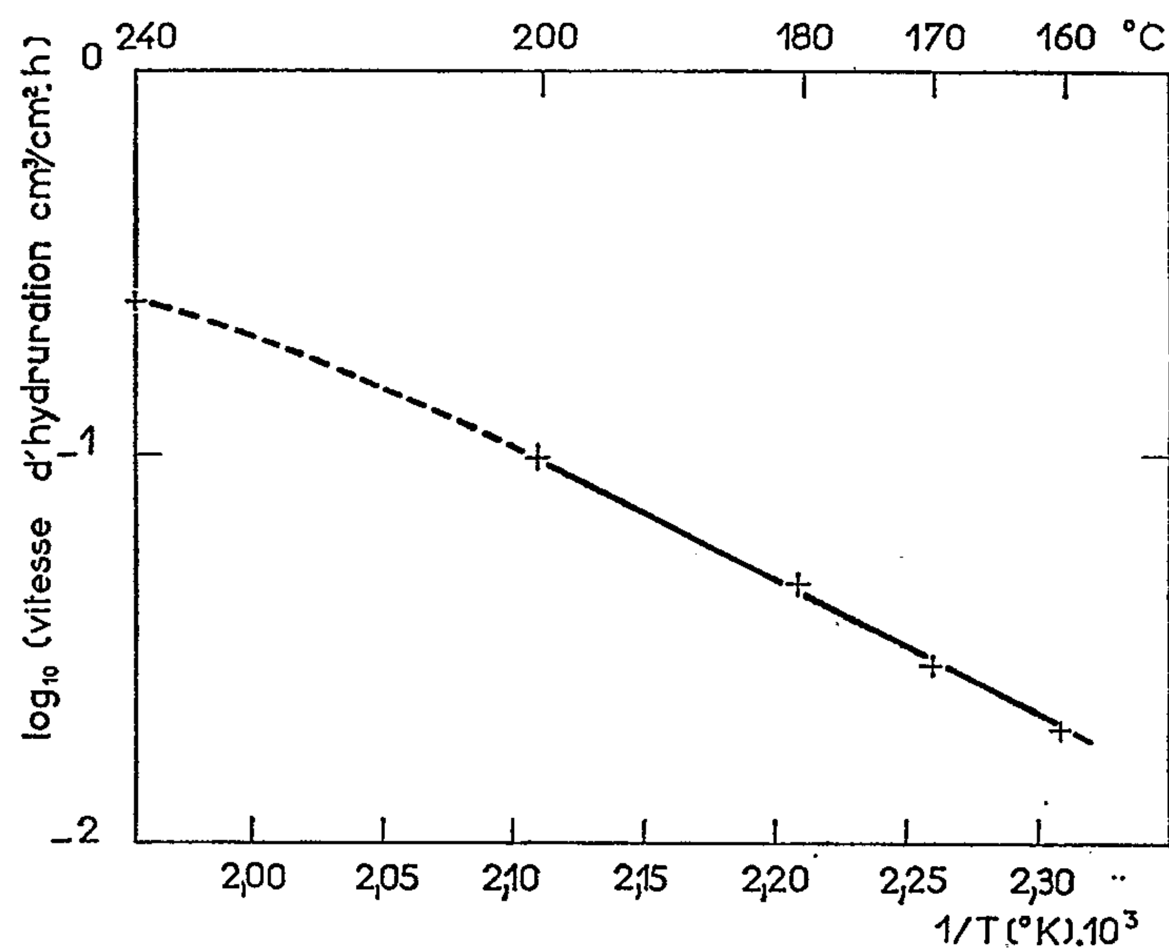


Fig. 2. — Représentation d'Arrhénius.

de l'écart type de log V (approximativement 0,004); aussi n'avons-nous pas tenu compte de cet essai pour la détermination de l'équation (1). Cet écart anormalement élevé est probablement dû au fait que la décomposition de l'hydrure commence alors à se manifester. A 250°C, en effet, la pression de dissociation de cet hydrure est loin d'être négligeable, puisqu'elle atteint environ 1 mm de mercure ([3]).

(*) Séance du 29 juillet 1963.

([1]) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Ann. Chim. Phys.*, (5), 2, 1874, p. 274.
([2]) EPHRAÏM et MICHEL, *Helv. Chim. Acta*, 4, 1921, p. 762.
([3]) A. HÉROLD, *Ann. Chim.*, 7, 1951, p. 536.
([4]) G. NAUD, *Thèse* (sous presse).

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Section d'Étude de la corrosion par gaz et métaux liquides,
Faculté des Sciences de Rennes
et *Laboratoire de Chimie minérale* A.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode diélectrique d'étude de complexes minéraux en solution.* Note (*) de MM. **Pierre Bonnet** et **Martial Chabanel**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode de Job [1] a été appliquée aux mesures de constante diélectrique de solutions. Les solutions étudiées ici sont des solutions mixtes $LiBr$-$ZnBr_2$ dans l'éther anhydre. Cette voie a permis la mise en évidence des complexes $LiZnBr_3$ et Li_2ZnBr_4 et la détermination de leur incrément diélectrique. Un calcul de l'ordre de grandeur des constantes d'équilibre montre la grande stabilité de ces complexes.

La conductivité des solutions salines rend leur étude diélectrique peut praticable en basse et en moyenne fréquence. Cependant, dans un solvant peu ionisant comme l'éther diéthylique anhydre, la conductivité est assez faible pour que des mesures soient possibles en solution diluée. L'appareil de mesure est le dipolmètre DM 01 qui utilise la fréquence 2 MHz.

ε_1 est la constante diélectrique de l'éther, ε_A est celle d'une solution où A désigne le soluté de concentration molaire c_A, $\delta_A = (\varepsilon_A - \varepsilon_1)/c_A$ est l'incrément diélectrique du soluté A.

Les solutions étudiées contiennent du bromure de lithium en concentration xc et du bromure de zinc en concentration $(1-x)c$. Leur constante diélectrique est $\varepsilon(x)$, x étant la variable, c étant un paramètre. On admet qu'en solution diluée et en l'absence d'interaction entre les solutés, il y aurait additivité de leurs contributions respectives à la constante diélectrique qui serait alors

$$\varepsilon'(x) = \varepsilon_1 + c[x\,\delta_{LiBr} + (1-x)\,\delta_{ZnBr_2}].$$

Les interactions se traduisent par l'écart à l'additivité suivant

$$\Delta\varepsilon(x) = \varepsilon(x) - \varepsilon'(x) = \varepsilon(x) - \varepsilon_1 - c[x\,\delta_{LiBr} + (1-x)\,\delta_{ZnBr_2}].$$

Interprétation des courbes $\Delta\varepsilon(x)$ (*fig.* 1). — Ces courbes ont été tracées à 15°C ($\varepsilon_1 = 4{,}41$) pour différentes concentrations c. Elles passent nécessairement par les points A ($x = 0$, $\Delta\varepsilon = 0$) et B ($x = 1$, $\Delta\varepsilon = 0$). Sur chaque courbe, on remarque que la tangente au point d'inflexion I coupe les tangentes aux points A et B en des points C et D, d'abscisses respectives 1/2 et 2/3. La courbe $\Delta\varepsilon(x)$ reste proche de la ligne brisée ACDB.

Sur ACDB, le point C correspond à un composé de formule $LiBr$, $ZnBr_2$ ou $LiZnBr_3$ et le point D à un composé de formule $2LiBr$, $ZnBr_2$ ou Li_2ZnBr_4. Les autres points sont des points d'addition dont la composition est la suivante :

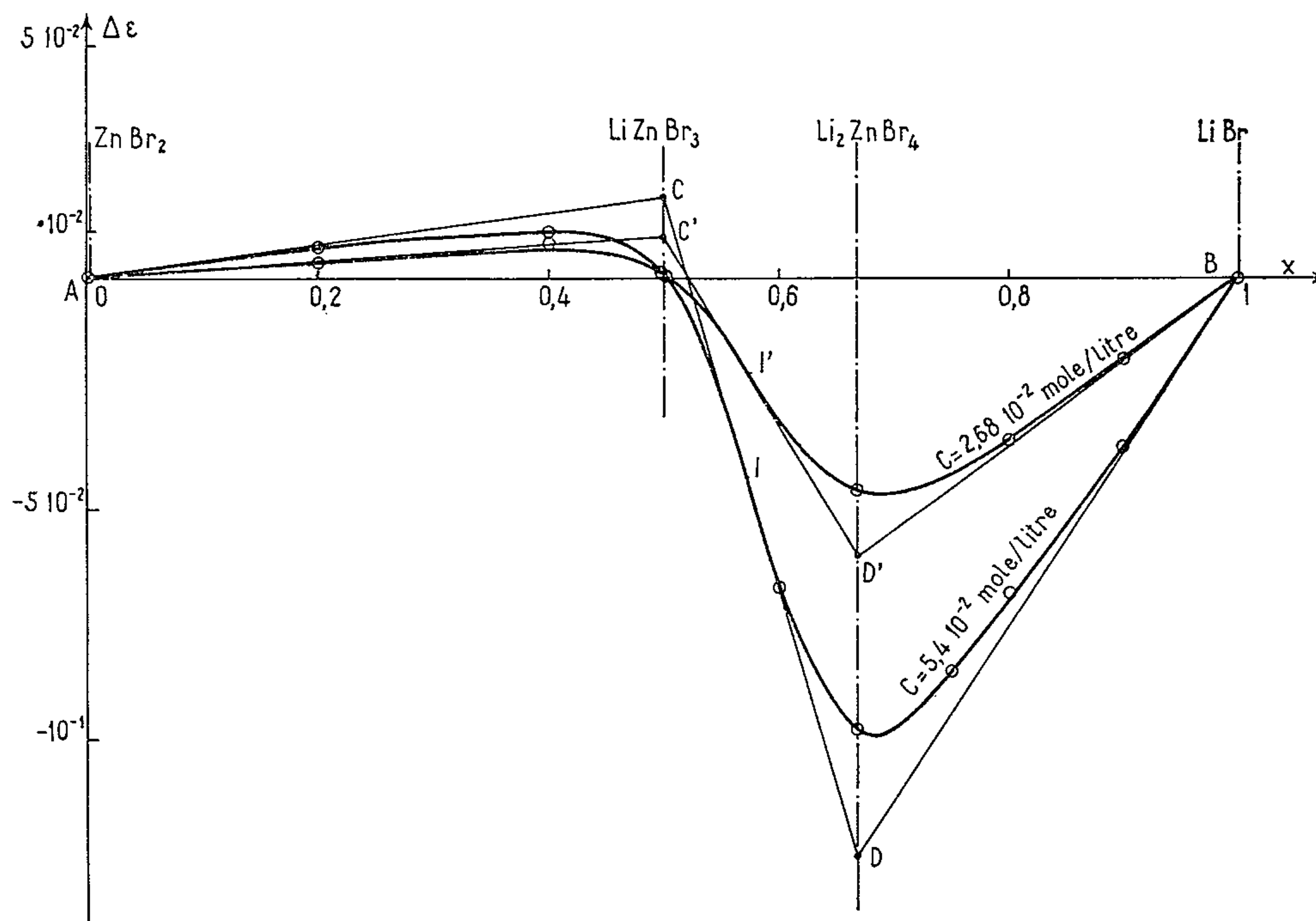
— sur AC : $(1-2x)\,ZnBr_2 + x\,LiZnBr_3$;
— sur CD : $(2-3x)\,LiZnBr_3 + (2x-1)\,Li_2ZnBr_4$;
— sur DB : $(1-x)\,Li_2ZnBr_4 + (3x-2)\,LiBr$.

Chacun des points A, C, D, B, correspond à un composé unique en concentration connue, ce qui permet de calculer les incréments diélectriques :

$$\delta_{ZnBr_2} = 10,2 \text{ mol}^{-1}.\text{l}, \qquad \delta_{LiZnBr_3} = 10,6 \text{ mol}^{-1}.\text{l},$$
$$\delta_{LiBr} \simeq 0, \qquad \delta_{Li_2ZnBr_4} = 3,5 \text{ mol}^{-1}.\text{l}.$$

L'écart entre la courbe réelle au point D et au point C, et la ligne ACDB permet d'avoir une idée des constantes d'équilibre (²)

$$K_1 = \frac{|\text{LiZnBr}_3|}{|\text{LiBr}|\,|\text{ZnBr}_2|} \simeq 3.10^5, \qquad K_2 = \frac{|\text{Li}_2\text{ZnBr}_4|}{|\text{LiBr}|\,|\text{LiZnBr}_3|} \simeq 10^3.$$



Ces résultats sont très approximatifs : on ne tient pas compte des coefficients d'activité; il n'est pas possible d'introduire dans le milieu un sel en concentration élevée qui rendrait la force ionique constante, car la conductivité devient alors trop élevée. Les constantes d'équilibre observées montrent la grande stabilité des complexes.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(¹) P. Job, *Ann. Chim. Phys.*, 9, 1928, p. 113; *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 928.

(²) G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 577.

(*Laboratoire de Chimie théorique de la Faculté des Sciences de Nancy*, 1, *rue Grandville*.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'existence de deux vagues dans la réduction polarographique de l'eau oxygénée en milieu alcalin.* Note (*) de M. **Michel Bernard** et Mlle **Solange Hausswirth**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a pu obtenir le dédoublement des vagues polarographiques de l'eau oxygénée au pH correspondant à son pK_a soit 11,85 environ, validant ainsi une hypothèse émise antérieurement sur l'origine des deux vagues.

L'existence de deux vagues dans la réduction polarographique de l'eau oxygénée à partir du pH 13,5 a été signalée sucessivement par Chodkowski (2), Murdock et Van Rysselberghe (1), Bockris et Oldfield (3), Rius et Sacristan (4).

Selon Chodkowski la première vague serait due à la réduction de l'ion HO_2^-, forme dissociée de l'eau oxygénée, la deuxième vague a sa forme non dissociée aux valeurs du pH considéré. Mais le dédoublement des vagues devrait, dans cette hypothèse, se présenter pour un pH de l'ordre du pK_a de l'eau oxygénée, soit 11,85. D'autres hypothèses ont été proposées.

C'est ainsi que Murdock et Van Rysselberghe ont suggéré que la première étape correspondrait à la réduction de H_2O_2 en OH et OH^-, quelques radicaux OH réagissant sur H_2O_2 pour former des radicaux $H_\alpha O_{\alpha+1}$, qui seraient réduits selon la deuxième vague.

Bockris et Oldfield pensent que la seule entité réduite à partir de pH < 12 serait l'ion HO_2^-, soit sous la forme HO_2^- (le mécanisme de cette réduction dépendrait alors du pH), soit sous la forme HO_2^- hydratée (le mécanisme de réduction étant indépendant du pH).

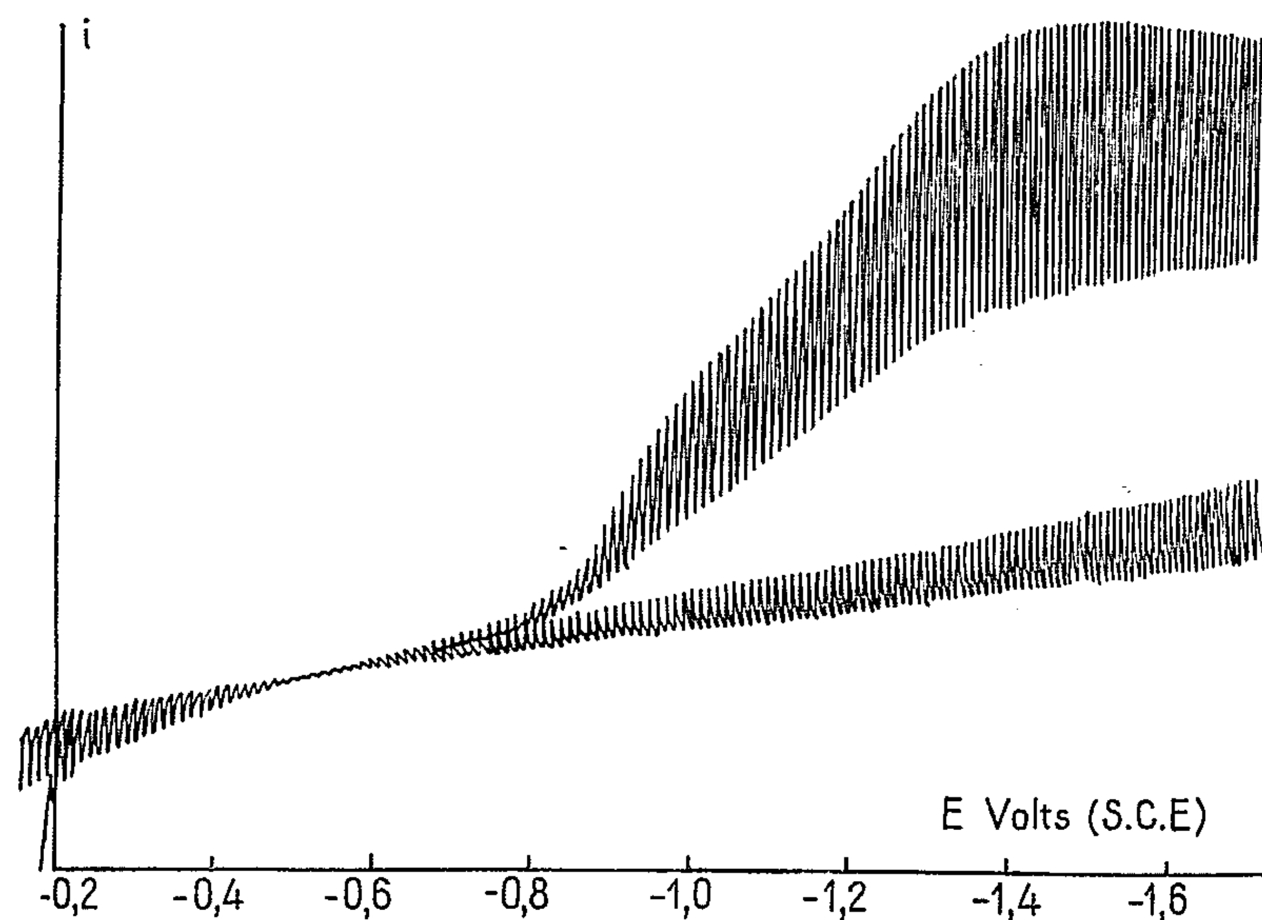


Fig. 1. — Polarogramme de l'eau oxygénée en milieu de pH tamponné à 12.

Rius et Sacristan attribuent la deuxième vague à la réduction de l'eau oxygénée, la première étant une vague due à l'adsorption des produits de réduction de l'eau oxygénée à l'électrode.

Ces dernières hypothèses sont discutables car elles ne tiennent pas compte de la dissociation de l'eau oxygénée, de plus en plus importante à mesure que le pH s'élève.

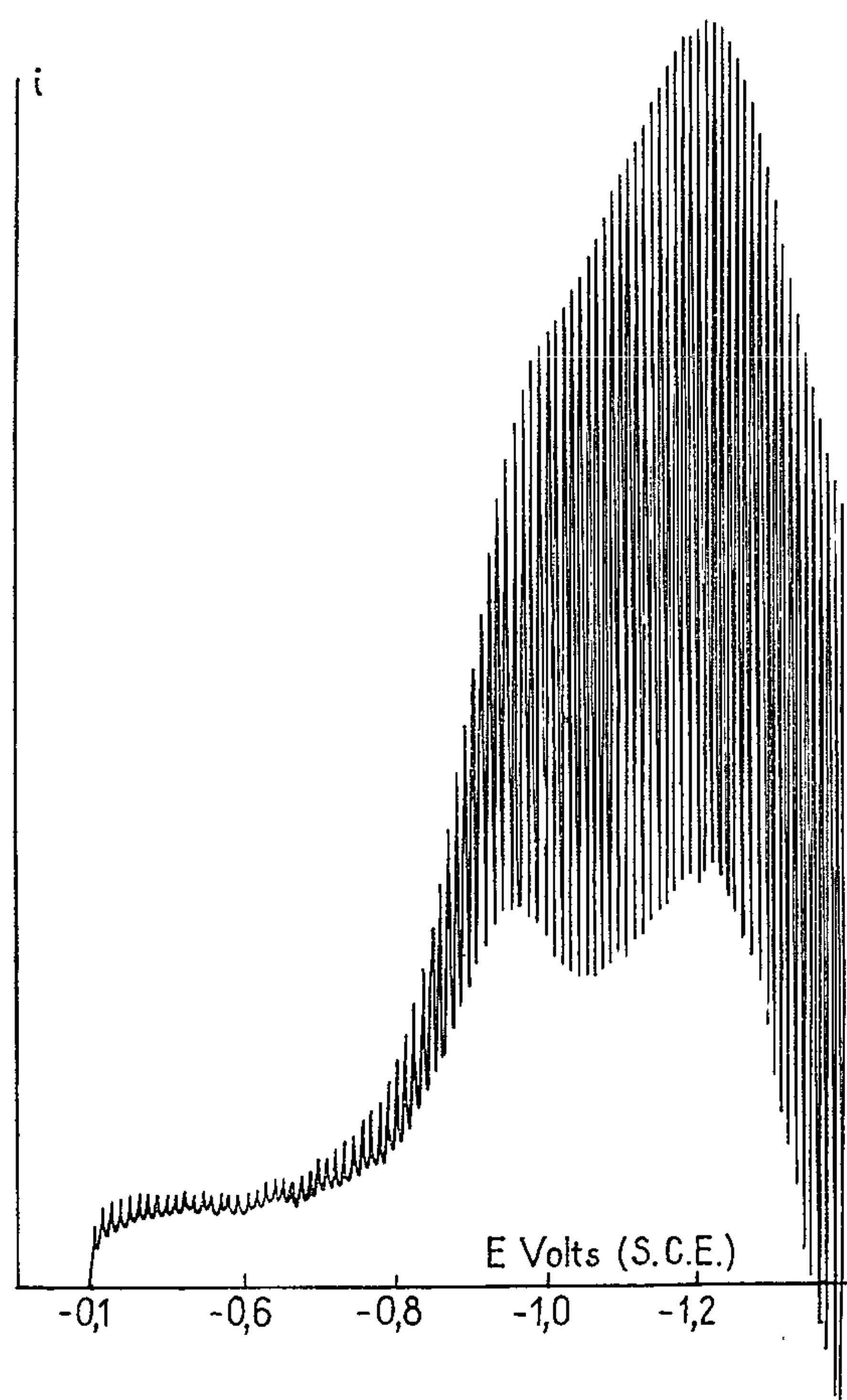


Fig. 2. — Polarogramme dérivé de l'eau oxygénée en milieu de pH tamponné à 12.

Nous avons effectué les expériences similaires à celles des auteurs précédents et étudié le comportement polarographique de H_2O_2 dans différents milieux de pH tamponné, variant de 10 à 13, (indiqués par Ch. D. Hodgman) [5] ainsi qu'en milieu NaOH : N/100, N/10, N.

Contrairement à tous les résultats obtenus antérieurement nous avons observé un dédoublement de la vague de l'eau oxygénée à partir de pH 12. Ce dédoublement peut être également mis en évidence en polarographie dérivée (*fig.* 1 et 2).

Nous pensons que cette différence avec les résultats antérieurs serait due à l'utilisation de tampons dont les constituants, de nature différente, auraient une action favorable sur le dédoublement.

On obtient pour les potentiels de demi-vague les valeurs suivantes :

première vague : $E_{1/2} = -0{,}93$ V,

deuxième vague : $E_{1/2} \leqq -1{,}0$ V.

Lorsque le pH varie de 10 à 14, le potentiel de demi-vague de la première vague reste constant; celui de la seconde vague prend des valeurs de plus en plus négatives (résultat signalé déjà par Chodkowski, puis par Murdock et Van Rysselberghe).

Le chevauchement des courbes $E_{1/2} = f(\text{pH})$ à pH < 12 explique que le dédoublement des vagues passe inaperçu pour 10 < pH < 12.

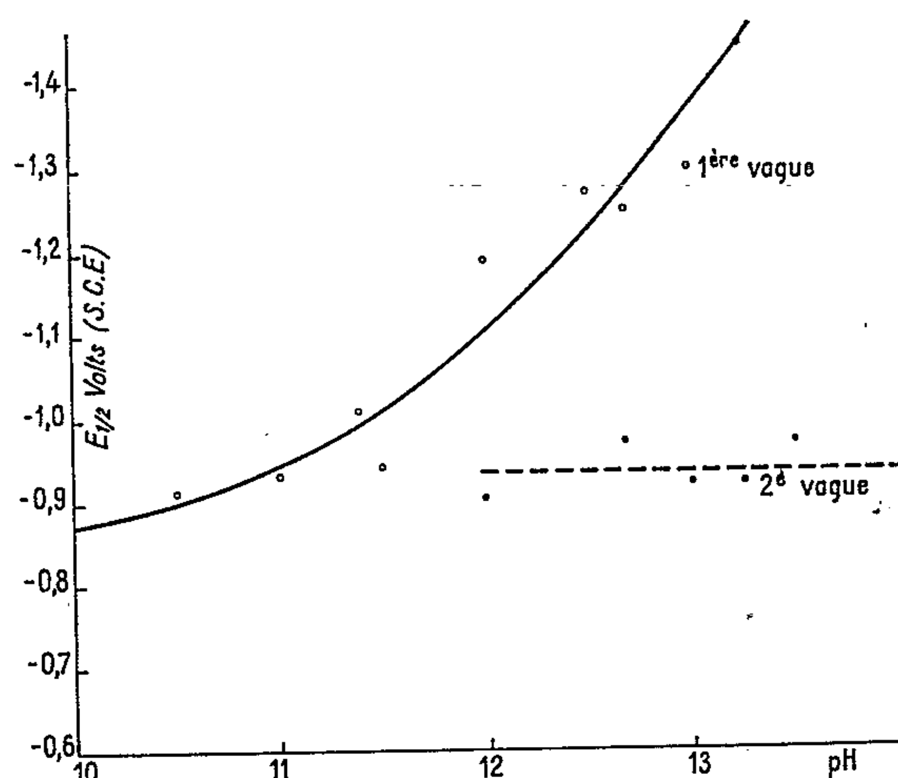


Fig. 3. — Variations de $E_{1/2}$ avec le pH du milieu polarographique.

Dans ces conditions, nos résultats expérimentaux permettent de confirmer l'hypothèse de Chodkowski qui considère le dédoublement comme une manifestation de la dissociation acide-base de l'eau oxygénée. L'étude quantitative de nos résultats permet de renforcer cette interprétation ([6]).

La polarographie a été effectuée dans les milieux tampons de pH 10, 10,5, 11, 11,5, 12, 12,5, 13 et des solutions de soude N/100, N/10, N.

Les mesures ont été effectuées sous azote à la température de 24°,5 ± 0,25. L'eau oxygénée provient des établissements Prolabo (qualité R. P., 110 vol). Les concentrations des solutions aqueuses sont de l'ordre de 10^{-4} mole par litre de H_2O_2.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

([1]) CHODKOWSKI, *Roczniki Chem.*, 27, 1953, p. 309-310; 29, 1955, p. 664-673.

([2]) R. VAN RYSSELBERGHE et G. A. MURDOCK, *Proceedings 6th Intern. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet.*, 1955, p. 543-549.

([3]) J. C. BOCKRIS et L. F. OLDFIELD, *Trans. Faraday. Soc.*, 51, 1955, p. 249-259.

([4]) A. RIUS et A. SACRISTAN, *Electrochim. Acta* (G. B.), n° 6, 1962, p. 155-165.

([5]) CH. D. HODGMAN, *Handbook of chemistry and physics*, The Chemical Rubber Pub. Co. 1720.

([6]) S. HAUSSWIRTH, *Diplôme d'Études supérieures*, Poitiers, 1963.

(Laboratoire de Cinétique chimique appliquée, Faculté des Sciences de Poitiers.)

MÉTALLURGIE. — *Diffusion du plutonium et de l'uranium dans le magnésium.* Note (*) de MM. **Daniel Calais**, **Michel Beyeler**, **Michel Mouchnino**, Mme **Annick Van Craeynest** et M. **Yves Adda**, transmise par M. Francis Perrin.

Exposé des premières données expérimentales concernant la solubilité et la diffusion de l'uranium et du plutonium dans le magnésium.

Le magnésium faiblement allié étant utilisé comme matériau de gainage des éléments combustibles à base d'uranium, il nous a paru essentiel d'étudier la diffusion et la solubilité de l'uranium et du plutonium dans le magnésium.

Les couples de diffusion constitués par du magnésium nucléaire et par un alliage plutonium-magnésium à 37,2 % en poids de plutonium, soit en concentration atomique $C_{att} = 5{,}62\ \%$ ([1]), ou par de l'uranium C. E. A. ont été réalisés par recuit sous pression à basse température pendant 1 h ([2]).

Après soudure, les couples subissent des recuits de diffusion entre 300 et 550°C sous atmosphère d'argon pendant des durées de 2 à 25 jours. Les échantillons sont ensuite sectionnés perpendiculairement à l'interface de soudure et polis à la poudre de diamant.

Les courbes concentration-pénétration du plutonium et de l'uranium dans le magnésium sont obtenues par analyse ponctuelle au microanalyseur à sonde électronique de Castaing en utilisant des raies L_{α_1} de l'uranium et L_{α_1} et M_3 du plutonium, ou par comptage α (*fig.* 1 et 2). Les limites de solubilité de l'uranium et du plutonium dans le magnésium sont déterminées en mesurant la concentration en uranium ou en plutonium à 1 μ de l'interface uranium-magnésium ou de l'interface alliage magnésium-plutonium et magnésium [([3]), ([4])].

Les coefficients de diffusion dans le cas du plutonium ont été déterminés pour les fortes concentrations par la méthode de Matano ([5]) et pour les faibles concentrations par la méthode de Hall ([6]).

Les coefficients de diffusion dans le cas de l'uranium ont été évalués par deux méthodes de calcul en négligeant la diffusion du magnésium dans l'uranium. On utilise, d'une part la méthode de Matano et, d'autre part, la solution de l'équation de Fick dans le cas d'un milieu semi-infini à concentration superficielle constante. La solution de l'équation de Fick est alors de la forme

$$C(x) = C_s\left[1 - \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right], \tag{1}$$

avec

$$\Theta(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-V^2} dV,$$

où V est une variable d'intégration.

C_s représente la limite de solubilité de l'uranium dans le magnésium et C (x) la concentration en uranium dans le magnésium à la distance x de l'interface uranium-magnésium, t étant la durée de traitement. Il est à noter que cette solution suppose le coefficient de diffusion constant.

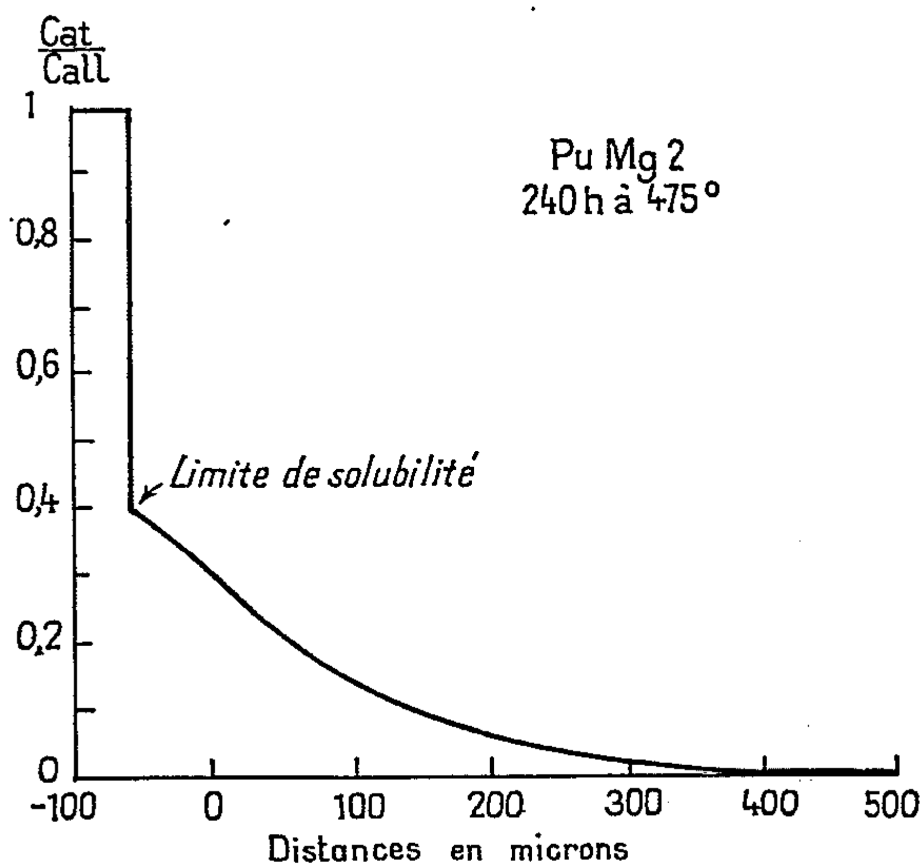


Fig. 1. — Courbe concentration-pénétration du plutonium dans le magnésium (240 h à 475°C).

C_{at}, concentration atomique en plutonium dans la zone de diffusion;
C_{all}, concentration atomique en plutonium dans l'alliage;
x, distance en microns.

Nos résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II; leur examen permet de remarquer trois faits principaux.

TABLEAU I.

Système plutonium-magnésium.

Température de recuit (°C).	Durée du traitement (h).	Solubilité (atomes %).	D(10^{-11} cm²/s). Concentration (atomes %). 0,01.	0,56.	1,12.	1,7.
534..............	120	3,24	130	46,3	49,7	23,5
475..............	240	2,3	25	11,3	9,3	13
420..............	405	2,56	6,1	3,5	3,1	2,1
365..............	600	1,46	–	–	–	–
			Hall.	Matano.		

TABLEAU II.

Système uranium-magnésium.

Température de recuit (°C).	Durée du traitement (h).	Solubilité (atomes %).	D (10^{-11} cm²/s). Concentration (atomes %) : 0,025. Matano.	Équation (1).
500.............	169	0,07	3,3	2,4
400..............	324	0,07	1,2	1

1° Les valeurs des coefficients de diffusion dans le domaine de températures envisagé (correspondant aux températures de fonctionnement dans certaines piles atomiques) montrent que la diffusion de ces éléments n'est pas négligeable.

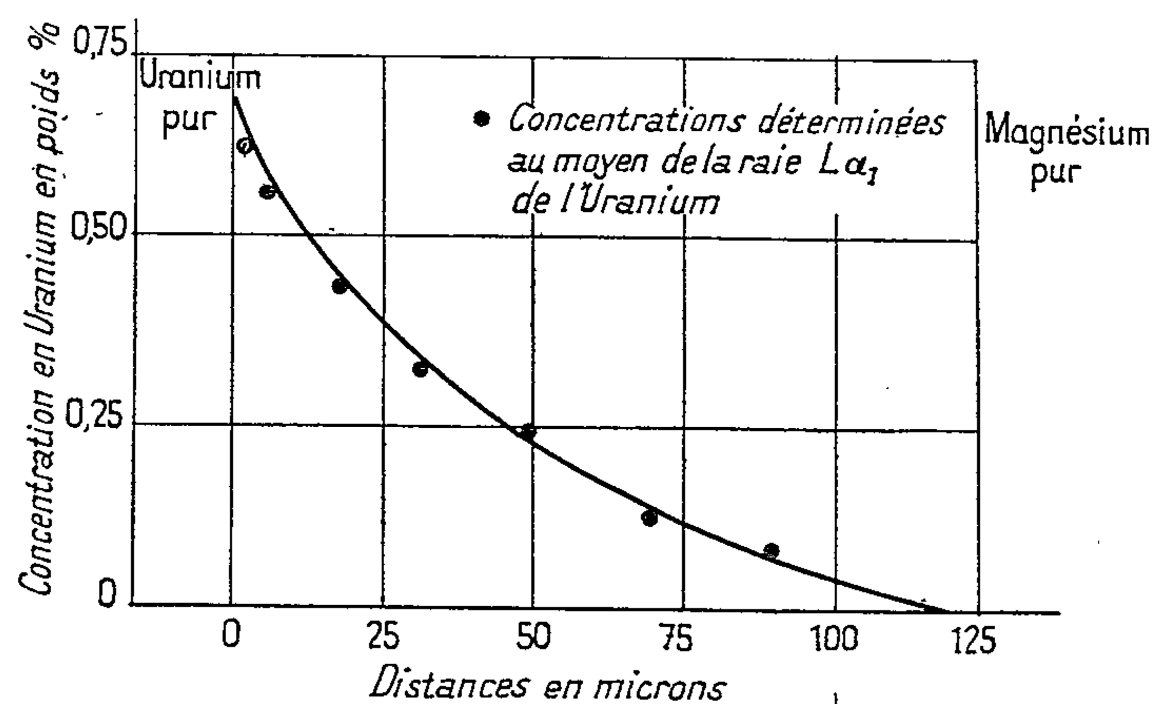


Fig. 2. — Courbe concentration-pénétration de l'uranium dans le magnésium (324 h à 400°C).

2° Les limites de solubilité obtenues dans le système plutonium-magnésium sont en assez bon accord avec celles signalées pour le diagramme plutonium-magnésium par Schonfeld ([7]).

3° La solubilité de l'uranium dans le magnésium n'est pas négligeable contrairement à ce que laissaient prévoir les diagrammes publiés jusqu'à ce jour ([8]).

(*) Séance du 17 juillet 1963.

([1]) Cet alliage est une solution solide de magnésium saturée en plutonium avec des précipités, soit de la phase $Pu_x Mg_y$ [environ 80 % en poids de plutonium, d'après le diagramme Pu-Mg de Schonfeld ([7])], soit de plutonium saturé en magnésium.

([2]) Y. ADDA et J. PHILIBERT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3081.
([3]) J. PHILIBERT et Y. ADDA, *Colloque sur la diffusion à l'état solide*, Saclay, 1958.
([4]) Y. ADDA, M. BEYELER, A. KIRIANENKO et Mlle MAURICE, *Rev. Mét.*, 58 *bis*, n° 9, 1961, p. 716.
([5]) C. MATANO, *Jap. J. Phys.*, 8, 1938, p. 109.
([6]) L. D. HALL, *J. Chem. Phys.*, 21, n° 1, 1953, p. 87.
([7]) F. W. SCHONFELD, E. M. CRAMER, W. N. MINER, F. M. ELLINGER et A. S. COFFINBERRY, *Progress Nuclear Energy*, séries V, 2, Pergamon Press, 1959, p. 579.
([8]) HANSEN, Mac Graw Hill, New-York, 1958, p. 926.

(*Département du Plutonium, C. E. N., Fontenay-aux-Roses, Seine* et *Département de Métallurgie, C. E. N., Saclay.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude descriptive de la biréfringence électrique de solutions de copolymères séquencés.* Note (*) de MM. **Henri Benoît**, **Paul Rempp** et **Émile Franta**, transmise par M. Georges Champetier.

Il a été montré récemment [1] que les solutions concentrées de copolymères séquencés amphiphiles dans un solvant sélectif ou préférentiel de l'une des séquences se présentent sous forme de systèmes biréfringents. Les structures de type liquide cristallin qu'ils adoptent ont été identifiées et caractérisées par diffraction des rayons X aux petits angles. En particulier, quand le copolymère est constitué d'une séquence polystyrène (PS) associée à une séquence polyoxyéthylène (POE) et que le solvant est préférentiel pour la partie polystyrène (par exemple éthylbenzène), l'organisation qui se forme est de type lamellaire, formée de couches alternées de polystyrène solvaté et de polyoxyéthylène cristallin.

Il nous a paru intéressant de voir si, à des concentrations notablement inférieures à celles qui caractérisent le domaine de stabilité de l'organisation lamellaire, les solutions de ces copolymères se comportent comme des dispersions moléculaires ou si, au contraire, des agrégats s'y forment.

Nous avons utilisé pour nos essais plusieurs copolymères biséquencés que nous avons préparés par voie anionique [2]. La masse moléculaire de la partie polystyrène est déterminée de façon indépendante sur un prélèvement, et le rapport A/B est accessible, soit par analyse élémentaire, soit par détermination de l'incrément d'indice du copolymère dans un solvant des deux homopolymères correspondants.

Nous avons étudié par diffusion de la lumière et en fonction de la température des solutions de différentes concentrations.

Au-dessus de 40°C on retrouve la valeur exacte de la masse moléculaire et le diagramme de répartition angulaire ne présente aucune dissymétrie, ce qui est normal, la masse du copolymère étant de 74 000.

Aux températures comprises entre 30 et 40°C par contre, l'intensité diffusée est très élevée et dépend considérablement de l'angle d'observation; on mesure des facteurs de dépolarisation importants. Ceci indique la présence d'agrégats, sans doute anisotropes.

Au-dessous de 30°C les solutions deviennent troubles et les mesures par diffusion de lumière sont impossibles avec l'appareillage dont nous disposions; d'ailleurs au bout d'un certain temps il y a formation d'un précipité. Pour essayer de préciser la structure des suspensions micellaires observées entre 30 et 40°C, nous en avons étudié la biréfringence électrique.

Nous avons utilisé un appareil décrit par ailleurs [3]; la cuve a été soigneusement thermostatée et le champ électrique (900 V/cm) est appliqué à la solution à l'aide d'un manipulateur Morse.

Au-dessus de 40°C on n'observe plus aucune biréfringence lorsque le champ est appliqué. Des expériences préliminaires ont montré que la reconstitution des agrégats au cours du refroidissement est très lente, aussi les mesures ne peuvent-elles être effectuées valablement qu'en élevant progressivement la température. Toutes les expériences ont été effectuées par chauffage progressif de la solution (environ 1°C/h) ce qui nous a permis d'étudier la variation avec la température de l'importance de l'effet et du temps de relaxation. Le résultat le plus frappant de ces expériences est la mise en évidence de temps de relaxation très importants qui sont en général de l'ordre de la seconde aux environs de 30°C et de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} s peu avant la disparition du phénomène. D'autre part, l'importance de la biréfringence qui est considérable à la limite inférieure du domaine de température envisagé, décroît régulièrement au cours du chauffage jusqu'à devenir progressivement indécelable.

Quelques résultats de biréfringence électrique.

Polymère utilisé.		Concentration (%).	Température (°C).	Temps de relaxation (s).	I mesurée (unités arbit.).
913 L.	PS, M : 67 000 POE, M : 6 600 % POE : 9	13	33	Forte biréfringence	Relaxation lente
			35,0	3,2	54
			35,2	1,6	46
			35,5	0,9	28
			35,6	0,7	13
			36	0,4	7
			37	0,1	0,03
			37,5	0,04	0,02
693.	PS, M : 4 700 POE, M : 13 300 % POE : 74	3	32	Forte biréfringence	Relaxation lente
			35	1,5	-
			36	0,7	-
			36,5	0,3	-
			37	0,2	-
			38	0,2	-
			38,5	Effet non mesurable	-

Selon la nature du polymère, c'est-à-dire sa masse moléculaire et sa composition, la température à laquelle l'effet Kerr apparaît, pour une concentration donnée, est plus ou moins élevée. Ainsi quand la proportion de POE est importante (n° 693) l'effet est très marqué pour une concentration de 3 % et est encore décelable pour des dilutions plus grandes. En revanche, quand une chaîne courte de POE est fixée à l'extrémité d'une longue chaîne de polystyrène, elle en subit l'effet protecteur et le domaine de concentration dans lequel la solution est isotrope est plus étendu. On observe néanmoins une faible biréfringence électrique pour des concentrations de l'ordre de 2 % entre 30 et 36°C; l'effet est beaucoup plus marqué quand on opère sur des solutions plus concentrées. De plus, la température d'apparition des micelles dépend de la concentration de la solution.

Nous ne prétendons pas apporter dès à présent les éléments d'une interprétation quantitative des phénomènes que nous avons observés. Les temps de relaxation élevés qui caractérisent la biréfringence électrique de nos solutions sont difficilement explicables, car si l'on admet qu'il s'agit d'une relaxation d'orientation de particules indépendantes, les dimensions des agrégats devraient être considérables. Nous nous bornerons donc à émettre quelques hypothèses et à faire quelques commentaires.

Lorsque les chaînes de POE, insolubles ou mal solubles dans le diluant utilisé, tendent à s'associer, on peut s'attendre à la formation de microcristallites de POE. Ceux-ci seraient donc maintenus en solution par les séquences solvatées de polystyrène. On retrouverait donc dans le milieu des éléments de structure préfigurant, en quelque sorte, la structure lamellaire qu'on observe, dans ce même solvant, aux concentrations élevées.

Ces particules doivent donc être anisotropes et porter un moment électrique permanent en raison de la structure cristalline de la partie POE. Ceci est vérifié par une étude de la biréfringence en fonction de la fréquence : lorsqu'on soumet la solution de copolymère à un champ électrique alternatif de fréquence croissante, la biréfringence disparaît ([4]).

La tendance des séquences POE à s'associer est d'autant plus marquée que le rapport POE/PS est plus élevé. Ce fait expérimental est explicable par le fait qu'il y a compétition, à une concentration donnée et pour un polymère donné, entre l'énergie d'interaction polystyrène-solvant et l'énergie de cohésion POE-POE dans le cristal. Quand les chaînes de polystyrène sont longues, le degré d'association demeure faible; quand elles sont courtes la formation d'agrégats est plus facile et leur domaine de stabilité est accru.

Notons enfin que les structures lamellaires observées dans le système copolymère-éthylbenzène disparaissent entre 42 et 46°C pour faire place à un liquide parfaitement isotrope. Le fait que nos micelles disparaissent elles aussi vers 40°C justifie notre hypothèse selon laquelle leur structure serait comparable à la structure lamellaire des phases mésomorphes.

Ces quelques expériences, bien qu'encore uniquement qualitatives permettent de mettre en évidence, dans le cas des copolymères séquencés, un nouvel état, intermédiaire entre la solution moléculairement dispersée et les systèmes liquides cristallins.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) A. E. Skoulios et G. Finaz, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3467.

(2) M. Szwarc, *Mak. Chem.*, 35, 1960, p. 132.

(3) H. Benoît, *Ann. Phys.*, 6, 1951, p. 561.

(4) A. Peterlin et H. A. Stuart, *Hand-und Jahrbuch des Chem. Physik*, 8, n° 1 B.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, rue Boussingault, Strasbourg.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système zirconium-oxygène-potassium.* Note (*) de M. **Michel Tournoux** et Mlle **Jacqueline Leroy**, présentée par M. Paul Pascal.

Le métazirconate de potassium K_2ZrO_3 se dégrade dès 600°C en donnant successivement un dizirconate $K_2Zr_2O_5$, un trizirconate $K_2Zr_3O_7$ et la zircone monoclinique. Le métazirconate, isotype du métastannate, cristallise dans le système orthorhombique avec quatre motifs K_2ZrO_3 par maille; ses paramètres sont : $a = 10,32$ Å, $b = 6,97$ Å, $c = 5,70$ Å. Une étude sur monocristal montre que $K_2Zr_2O_5$ cristallise dans le système orthorhombique avec quatre motifs $K_2Zr_2O_5$ par maille; les paramètres ont été déterminés : $a = 10,764$ Å, $b = 8,755$ Å, $c = 5,849$ Å. Le spectre X de $K_2Zr_3O_7$ peut s'indexer dans le système quadratique avec les paramètres $a = 7,01$ Å, $c = 10,30$ Å.

Nous avons décrit dans une Note antérieure la formation d'un métazirconate de potassium inédit K_2ZrO_3 par action sur la zircone au-delà de 950°C du nitrite ou du nitrate de potassium en excès. K_2ZrO_3 se dégrade par action de CO_2 en donnant naissance à un octozirconate $K_2Zr_8O_{17}$ [1].

L'isotypie de K_2ZrO_3 avec K_2SnO_3, que nous avons récemment mis en évidence et étudié sur monocristal, implique le groupe d'espace C_{2v}^2 [2]. Les paramètres de K_2ZrO_3 ont été calculés :

$$a = 10,32 \pm 0,05 \text{ Å},$$
$$b = 6,97 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$c = 5,70 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

La densité mesurée picnométriquement au sein de l'orthophtallate de diéthyle est $d = 3,47 \pm 0,05$. Elle correspond à quatre motifs K_2ZrO_3 par maille ($d_{\text{théor}} = 3,52$).

Le métazirconate se dissocie dès 600°C avec perte de K_2O. La figure représente les isothermes de dégradation obtenus entre 600 et 1000°C à partir de 500 mg de K_2ZrO_3.

L'analyse chimique et radiocristallographique montre que la dissociation de K_2ZrO_3 donne naissance à une nouvelle phase, le dizirconate $K_2Zr_2O_5$. Au-delà de 700°C celle-ci se dégrade à son tour pour donner un trizirconate $K_2Zr_3O_7$, qui par chauffage prolongé conduit à ZrO_2 monoclinique.

En opérant à 1100°C sur 10,5 g K_2ZrO_3 on obtient $K_2Zr_2O_5$ après 60 h et $K_2Zr_3O_7$ après 100 h de chauffe.

$K_2Zr_2O_5$ se présente sous forme de poudre blanche hygroscopique contenant de petits cristaux incolores. $K_2Zr_2O_5$ est totalement hydrolysé par l'eau à 100°C.

Une étude sur monocristal montre que $K_2Zr_2O_5$ appartient au système orthorhombique. La méthode du cristal oscillant donne ses paramètres :

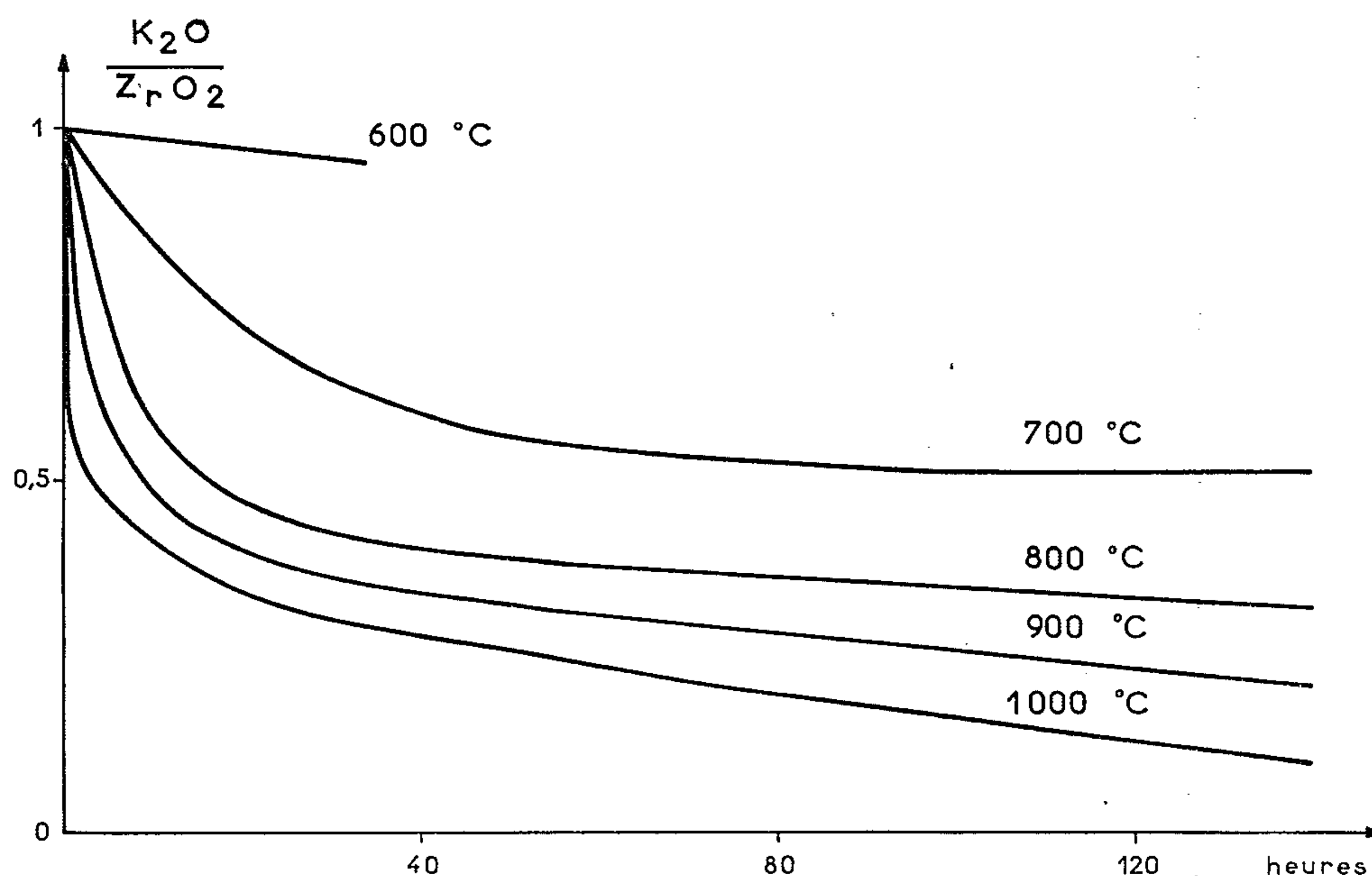
$$a = 10,764 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$b = 8,755 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$c = 5,849 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

La détermination du groupe d'espace est en cours. La densité mesurée selon la méthode précédente est $d = 3{,}89 \pm 0{,}04$, elle correspond à quatre motifs par maille ($d_{\text{théor}} = 4{,}10$).

$K_2Zr_3O_7$ se présente sous l'aspect d'une poudre blanche non hygroscopique, très peu sensible à l'hydrolyse même à 100°C. Le spectre Debye-Scherrer peut s'indexer dans le système quadratique avec les paramètres

$$a = 7{,}01 \pm 0{,}04\ \text{Å},$$
$$c = 10{,}30 \pm 0{,}05\ \text{Å}.$$

La densité obtenue par la méthode déjà indiquée est $d = 4{,}30 \pm 0{,}09$, elle correspond à trois motifs par maille ($d_{\text{théor}} = 4{,}57$).



Le dizirconate ne s'identifie avec aucune des trois variétés auxquelles Lehmann et Erberger attribuaient la formule $K_2Zr_2O_5$ [3]. Mais le spectre de l'une d'entre elles qu'ils appelaient « forme II » est en réalité celui du trizirconate. Ces auteurs reconnaissaient d'ailleurs que cette variété était déficitaire en K_2O.

Nos résultats ont trouvé une certaine confirmation dans deux publications récentes d'A. A. Grizik, V. E. Plyouchtchev et J. A. Plieskova [[4], [5]]. La première décrit une préparation de $K_2Zr_3O_7$ par action de la potasse sur la zircone à 600°C suivie d'un lavage à l'eau froide. La seconde annonce la formation de $K_2Zr_2O_5$ par une méthode semblable à celle que nous donnions pour l'obtention de K_2ZrO_3, la seule différence résidant dans les proportions de nitrate mises en œuvre.

Les auteurs soviétiques, qui ne semblent pas avoir eu connaissance de nos travaux antérieurs, ignorent l'existence du métazirconate et émettent l'hypothèse de la présence de K_2O libre lors de la préparation de $K_2Zr_2O_5$.

Les seules données cristallographiques qu'ils fournissent, sont des spectres Debye-Scherrer de $K_2Zr_2O_5$ et de $K_2Zr_3O_7$. Les densités de leurs produits, mesurées par picnométrie dans le toluène ($d = 3,376 \pm 0,003$ pour $K_2Zr_2O_5$, $d = 4,10 \pm 0,10$ pour $K_2Zr_3O_7$), différentes des nôtres et nettement plus éloignées de la densité théorique, permettent de douter de la pureté de leurs échantillons.

Quatre phases ont donc été mises en évidence dans le système zirconium-oxygène-potassium : K_2ZrO_3, $K_2Zr_2O_5$, $K_2Zr_3O_7$ et $K_2Zr_8O_{17}$. Le dizirconate et le trizirconate s'obtiennent par dégradation thermique ménagée du métazirconate sous courant d'azote, l'octozirconate par une méthode analogue sous courant d'anhydride carbonique.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) P. Hagenmuller et M. Tournoux, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 465.

(2) M. Tournoux et A. Hardy, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 154.

(3) H. A. Lehmann et P. Ezberger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 301, 1959, p. 233.

(4) A. A. Grizik, V. E. Plyouchtchev, *J. Chim. Min. U. R. S. S.*, 7, 1962, p. 2095.

(5) A. A. Grizik, V. E. Plyoutchtchev et I. A. Plieskova, *J. Chim. Min. U. R. S. S.*, 7, 1962, p. 2702.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Service de Chimie minérale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un borure alcalin : l'hexaborure* NaB_6. Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller** et **Roger Naslain**, présentée par M. Paul Pascal.

Premier borure alcalin isolé, un hexaborure de sodium NaB_6 a été préparé par synthèse en tube scellé à 1 000°C. Il n'est pas isotypique des borures MB_6 antérieurement signalés. Sa dissociation n'est sensible qu'au-delà de 800°C; il ne présente pas de caractère salin.

Le nombre de borures métalliques antérieurement préparés est très élevé, il s'est sensiblement accru au cours des dernières années. Mais aucun borure alcalin n'avait été isolé et étudié jusqu'ici.

Depuis qu'en 1895 Moissan observait la présence de faibles quantités de métal alcalin dans les échantillons de bore préparés par réduction de B_2O_3 ou des borates alcalins par le sodium ou le potassium, toutes les tentatives pour obtenir un borure alcalin pur ont échoué (1). La synthèse directe et la réduction des composés oxygénés ou halogénés du bore par les métaux alcalins conduisaient dans les conditions les plus favorables à des mélanges inséparables de bore et d'un borure alcalin, dont il n'était possible de préciser ni la formule ni les propriétés [Kroll (2), Kahlenberg (3), Markovskii et Kondrachev (4), Duhart (5)].

Andrieux signalait la possibilité de substituer partiellement le sodium au métal M dans les hexaborures MB_6 à structure cubique centrée, des éléments à couche sous-périphérique exempte d'électrons *d* (6). Blum et Bertaut ont montré que les teneurs limites en sodium dans $Na_xBa_{1-x}B_6$ et $Na_xTh_{1-x}B_6$ étaient respectivement $x = 0{,}43$ et $x = 0{,}77$ (7).

On pouvait penser que ces échecs s'expliquaient à basse température par le manque de réactivité des métaux alcalins avec le bore et à température plus élevée par la dissociation des borures susceptibles de se former. Une technique utilisant l'action sur un bore particulièrement réactif d'un métal alcalin sous pression et à température suffisamment élevée pouvait donc être envisagée.

Le bore utilisé est préparé par réduction, par l'hydrogène à 800°C, d'un tribromure bidistillé; il titre au moins 99 %. Nous l'avons fait réagir en tube scellé de fer avec un excès de sodium. La réaction débute à 900°C, elle est quantitative à 1000°C. Après ouverture du tube, le sodium excédentaire est distillé à 300°C sous vide de 10^{-5} mm de mercure. Le résidu, qui est pyrophorique, est lavé à froid sous argon par une solution chlorhydrique au 1/50.

Le produit obtenu est dissous dans l'acide nitrique dilué à 40°C au réfrigérant à reflux : le bore est titré potentiométriquement, le sodium, soit sous forme de sulfate, soit par voie spectrophotométrique après élimination du bore à l'état de BF_3. Les valeurs expérimentales (74,2 % B;

25,3 % Na) correspondent à un borure de formule NaB_6 (73,84 % B théor.; 26,16 % Na théor.).

L'hexaborure de sodium se présente sous forme d'une poudre noir bleuté, de densité mesurée picnométriquement $d = 2,11 \pm 0,03$. Son spectre Debye-Scherrer, obtenu avec le rayonnement K_α du chrome, est distinct de celui du bore utilisé, il est donné par le tableau I.

TABLEAU I.

Bore α, Cu K_α.		NaB_6, Cr K_α.		φ Cu K_α.	
d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
4,187	50	5,45	5	5,18	15
3,992	100	4,16	45	4,80	20
2,525	75	3,794	20	4,20	5
2,450	25	3,115	40	3,517	35
2,113	5	2,955	100	3,252	5
2,095	50	2,900	5	3,184	5
1,653	5	2,847	30	2,928	15
1,622	10	2,495	75	2,547	100
1,594	10	2,347	75	2,415	30
1,472	10	2,277	3	2,268	75
1,430	25	2,099	30	2,199	25
1,415	10	2,076	40	2,161	45
1,396	5	2,036	15	2,002	15
1,370	10	1,876	20	1,941	20
1,353	10	1,861	25	1,806	5
1,341	25	1,813	10	1,766	10
1,262	25	1,808	10	1,741	3
1,225	5	1,769	3	1,714	15
1,1741	5	1,695	5	1,660	5
0,9962	5	1,632	15	1,601	10
0,9423	5	1,563	5	1,532	5
0,9300	25	1,547	5	1,463	15
0,8794	5	1,514	5	1,446	10
0,8559	5	1,459	5	1,417	15
0,8480	5	1,4216	15	1,397	20
0,8418	10	1,4008	10	1,382	3
0,8283	5	1,3666	70	1,352	15
0,8193	10	1,3460	5	1,341	45
0,8052	5	1,3324	5	1,328	15

Il n'est isotypique d'aucun des borures MB_6 antérieurement signalés; sa structure diffère donc également de celle des phases $Na_xM_{1-x}B_6$ étudiées par Blum et Bertaut.

NaB_6 est stable à l'air. Il n'est pas hydrolysable, même en milieu chlorhydrique concentré. L'action de l'oxygène débute à 500°C, la formation de verres la ralentit progressivement.

En atmosphère d'argon, NaB_6 se dissocie avec départ de sodium à partir de 800°C. A 1000°C, la réaction est terminée après 20 h de chauffe

environ. La phase φ obtenue est un nouveau borure auquel l'analyse chimique permet d'attribuer sensiblement la formule $\varphi_{NaB_{16}}$; il est caractérisé par un spectre inédit entièrement différent de celui de NaB_6.

L'action d'autres métaux alcalins sur le bore fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) H. Moissan, *Ann. Chim. Phys.*, (7), 6, 1895, p. 296.
(2) W. Kroll, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 101, 1918, p. 1.
(3) H. Kahlenberg, *Trans. Amer. Electroch. Soc.*, 21, 1909, p. 167.
(4) L. Ya. Markovskii et Yu. Kondrachev, *J. Chim. Miner. U. R. S. S.*, 2, 1957, p. 34.
(5) P. Duhart, *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 339.
(6) L. Andrieux, *Comptes rendus*, 194, 1931, p. 1573.
(7) P. Blum et F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 81.

(Faculté des Sciences de Bordeaux, Service de Chimie minérale.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude polarographique des acides silicomolybdiques isomères et de leurs dérivés. Préparation de l'acide β-silicomolybdique.* Note (*) de MM. **René Massart** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les polarogrammes obtenus par électroréduction de l'acide silicomolybdique sur électrode de platine tournante permettent de distinguer nettement les deux isomères α et β, de montrer leur réduction par stades successifs à 2, 4, 6e^- et de prouver la réversibilité des deux premières étapes.
Préparation pour la première fois, de l'isomère β pur.

A cause du pouvoir oxydant très net des acides silicomolybdiques (surtout l'isomère β), ceux-ci attaquent le mercure, ce qui rend difficile l'étude de leur comportement à l'électrode à gouttes, et incertaines les conclusions qu'on en peut tirer. Nous avons utilisé comme électrode polarisable l'électrode de platine tournante.

Le polarogramme de l'acide α-silicomolybdique (*fig.* 1, courbe *a*) comporte trois vagues cathodiques, de hauteurs égales, la décharge de l'hydrogène se situant en milieu chlorhydrique M/2 à — 0,2 V par rapport à l'électrode au calomel saturé.

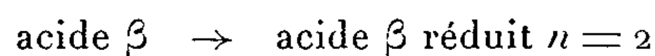
Chacune de ces vagues correspond à une réduction par deux électrons ([1]). En effet, dans le polarogramme de l'acide α réduit par $2e^-$ ($n = 2$), la première vague est devenue anodique (*fig.* 1, courbe *b*) et dans celui de l'acide réduit $n = 4$, ce sont les deux premières vagues qui sont anodiques (*fig.* 1, courbe *c*). La troisième vague nous indique donc l'existence d'un composé réduit $n = 6$, dont une étude plus détaillée est en cours.

Nous avons alors polarographié dans le même milieu chlorhydrique M/2 l'acide β-silicomolybdique réduit $n = 4$ ([2]), obtenu par dissolution de son sel de potassium préparé par ailleurs. Le polarogramme (*fig.* 1, courbe *d*) comporte également trois vagues. Les deux premières sont anodiques, ce qui confirme l'existence des acides β réduits $n = 2$ et $n = 4$, et la troisième vague indique également l'existence d'un composé β réduit $n = 6$.

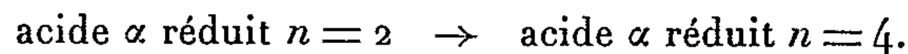
Il faut noter que les $E_{1/2}$ des acides β réduits $n = 2$ et $n = 4$ sont plus positifs que ceux correspondants des acides α, ce qui correspond bien aux précédentes études potentiométriques.

Nous avons ensuite préparé l'acide β-silicomolybdique suivant la méthode décrite par Strickland ([3]). La polarographie de la solution nous montre qu'il se forme toujours un mélange d'acide α et d'acide β (*fig.* 2, courbe *b*). La transformation de l'acide β restant en acide α peut être suivie par polarographie : dans la figure 2, la courbe *c* représente une solution ayant évolué, donc plus riche en isomère α, et la courbe *d* une solution encore plus âgée, et constituée pratiquement par l'isomère α. En effet, on vérifie bien que la diminution de la hauteur de la première vague, correspondant à la réduction

$$\text{acide } \beta \rightarrow \text{acide } \beta \text{ réduit } n = 2$$

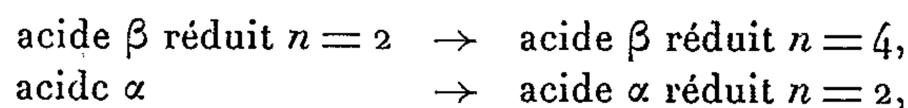


est égale à l'augmentation de la hauteur de la troisième vague correspondant à la réduction



$$\text{acide } \alpha \text{ réduit } n = 2 \rightarrow \text{acide } \alpha \text{ réduit } n = 4.$$

Par contre, la hauteur de la deuxième vague reste constante, étant la somme des hauteurs des vagues de réductions



$$\begin{array}{ll} \text{acide } \beta \text{ réduit } n = 2 & \rightarrow \text{acide } \beta \text{ réduit } n = 4, \\ \text{acide } \alpha & \rightarrow \text{acide } \alpha \text{ réduit } n = 2, \end{array}$$

vagues qui ont sensiblement les mêmes $E_{1/2}$.

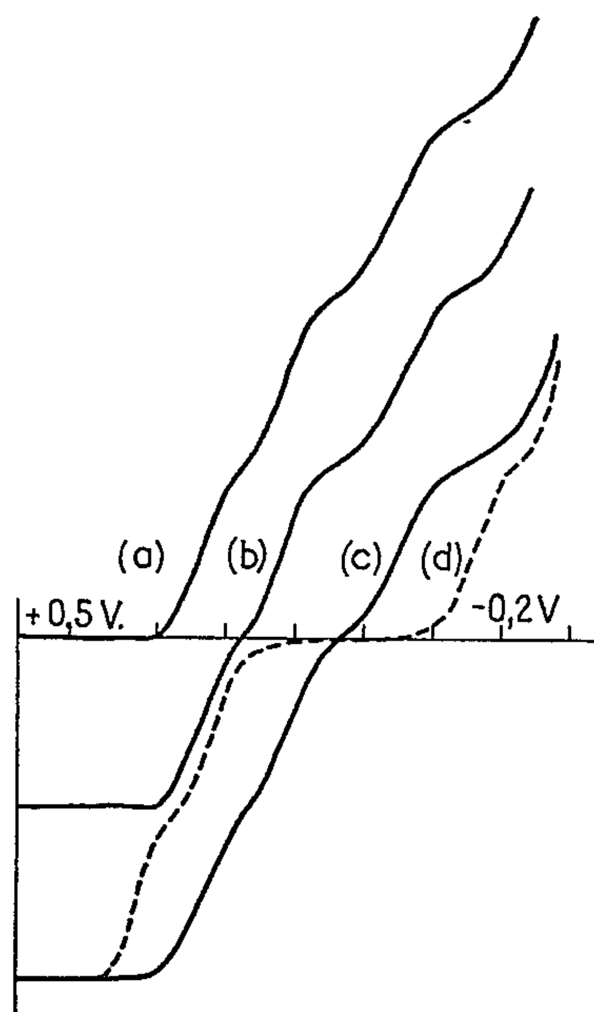


Fig. 1.

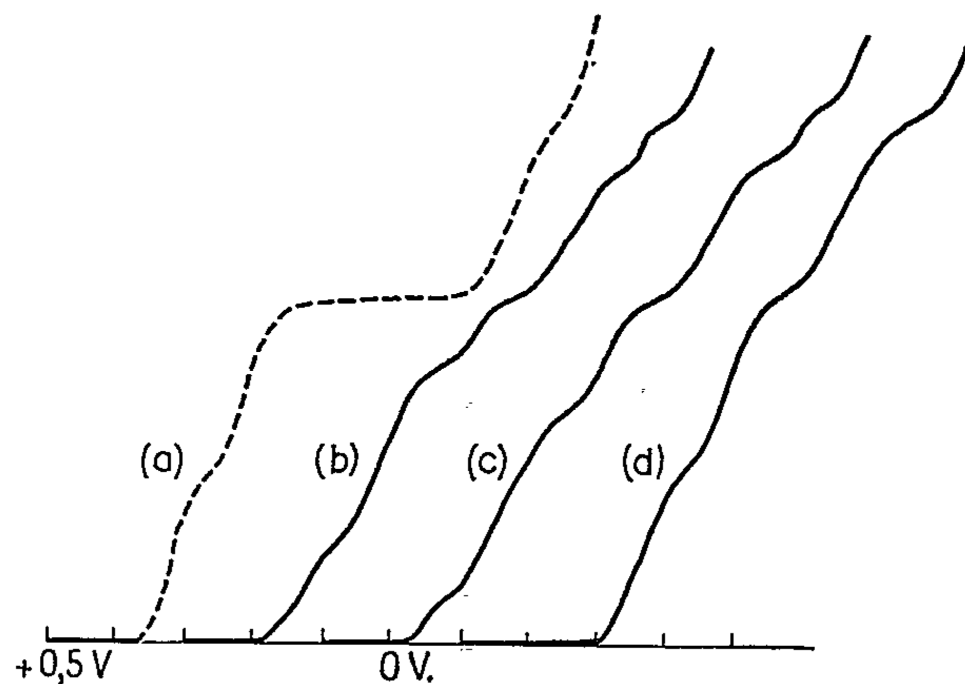


Fig. 2.

Fig. 2. — Chaque courbe est décalée de 0,2 v par rapport à celle qui la précède.

Nous avons vérifié par polarographie l'observation de Skerlak [(4), (5)], qui indiquait que dans un mélange eau-alcool éthylique 50 % en volume la transformation acide β → acide α était stoppée.

Utilisant cette observation, nous avons formé l'acide β pur en opérant de la façon suivante :

Dans 70 ml d'alcool éthylique, en verse dans l'ordre : 50 ml d'acide chlorhydrique M, 12 ml de molybdate de sodium M et 10 ml de silicate de sodium M/10. Au bout de 20 h la réaction est quantitative. On vérifie par polarographie dans un mélange alcool-acide chlorhydrique M/2 à 50 % en volume qu'il ne se forme pas du tout d'acide α (*fig.* 2, courbe *a*).

Nous avons également isolé l'acide β-silicomolybdique cristallisé de la façon suivante :

A 100 ml d'un mélange eau-alcool à 50 % en volume, de concentration 0,5/12 M en acide β, on ajoute 200 ml d'acide perchlorique pur. La pré-

cipitation est complète. On vérifie qu'il ne s'est pas formé d'acide α par polarographie après dissolution des cristaux dans l'alcool.

De plus, la détermination du rapport Si/Mo, suivant une méthode précédemment décrite ([6]), a donné la valeur 1/12, ce qui confirme l'isomérie des deux formes α et β. Il est important de signaler que la méthode ainsi mise au point permet non seulement de doser les deux isomères en présence, mais que nous ne sommes pas gênés par la présence des autres dérivés de Mo^{VI} ou Mo^{V}, pouvant éventuellement les accompagner, car ils ne sont pas électroréductibles à l'électrode de platine (contrairement à ce qui a lieu à l'électrode de mercure).

Une étude analogue a été effectuée pour l'acide germano-molybdique et fera l'objet d'une prochaine Note. Signalons dès maintenant qu'en opérant sensiblement dans les mêmes conditions que dans le cas de l'acide silicomolybdique, on sépare, quoique plus difficilement, deux formes isomères α et β. L'existence, pour chaque série α et β, de composés réduits par 2, 4 et $6e^-$ a été également montrée.

Il faut noter qu'en milieu acide, contrairement à ce qui se passe pour l'acide silicomolybdique, l'acide α-germanomolybdique réduit $n = 4$, se transforme en acide β réduit $n = 4$: c'est la première fois qu'on rencontre un dérivé β plus stable que l'isomère α.

Il est utile de constater que les spectres d'absorption des différents produits de réduction des acides α et β-germanomolybdiques sont semblables à ceux correspondants des acides α et β-silicomolybdiques.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

([1]) P. Souchay et R. Massart, *Comptes rendus*, 253, 1960, p. 1699.

([2]) C'est à tort que nous avions attribué $n = 3$ et $n = 6$ aux dérivés de réduction $n = 2$ et $n = 4$ de l'acide β-silicomolybdique. En réalité, ceux-ci étaient titrés au $KMnO_4$ dans un liquide provenant de la reprise d'une solution iso-amylique par l'eau. Nous avons constaté que Mo catalyse l'oxydation de l'alcool amylique passé en solution dans la couche aqueuse, d'où consommation en $KMnO_4$ trop forte.

([3]) Strickland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 862.
([4]) T. Skerlak, *Bull. Soc. Chim. Rep. Pop. Bosnie-Herzegovine*, 5, 1956, p. 27.
([5]) T. Skerlak et T. Ribar, *N. R. Bosnie-Herzegovine*, 9, 1960, p. 23-27.
([6]) R. Massart et P. Souchay, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4671.

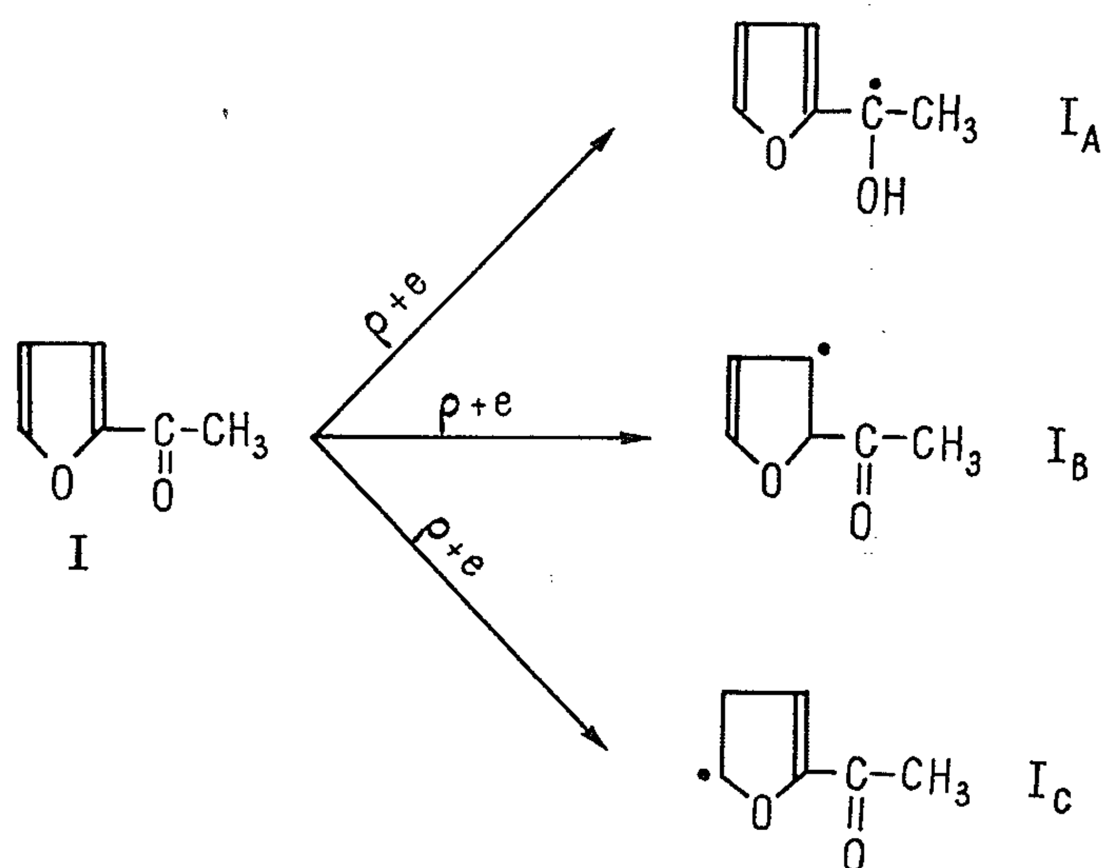
(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV,*
Faculté des Sciences de Paris, 8, *rue Cuvier*,)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction de l'acétyl-2 furanne par le zinc en milieu acétique. Étude des produits obtenus.* Note (*) de MM. **Joseph Wiemann**, **Jean-Pierre Morizur** et **Gilbert Dana**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acétyl-2 furanne, réduit par le zinc en milieu acétique donne principalement l'α-glycol bitertiaire. Ce dernier conduit par action de l'acide borique à 160° à une cétone par transposition pinacolique et à un ester borique, par celle du borate de *n*-butyle.

La réduction duplicative de composés carbonylés α-éthyléniques de la série du furanne par le zinc en milieu acétique permet d'obtenir dans la majorité des cas une quantité prépondérante d'α-glycols. Mais des produits secondaires intéressants ont pu être obtenus.

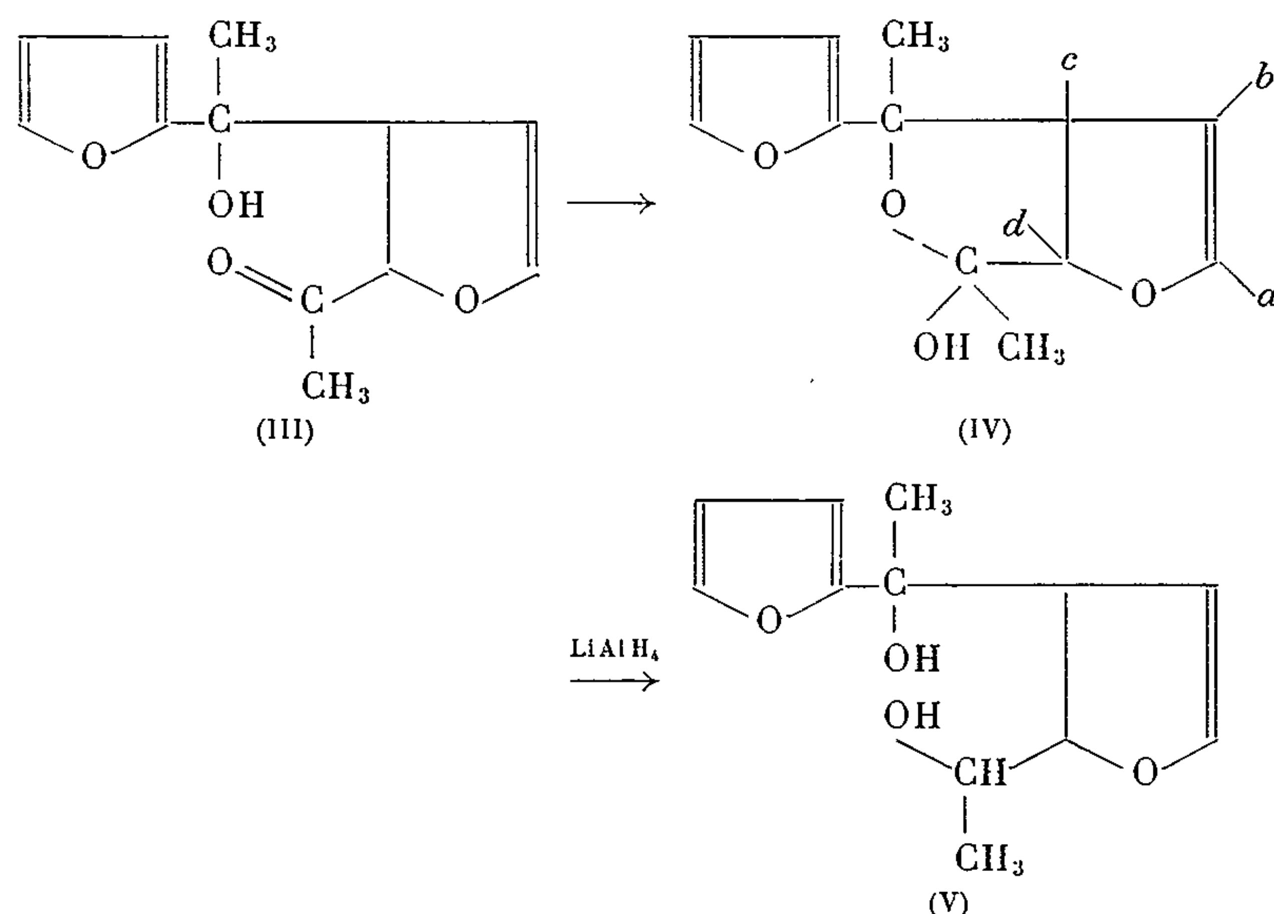
Nous admettrons que le mécanisme de réduction condensatrice de ces composés est radiculaire [1]. Le système diénique conjugué peut, par fixation d'un proton et d'un électron, conduire à des radicaux. On peut, dans notre cas, schématiser les réactions de la façon suivante :



L'association de deux radicaux (I_A) conduit à la formation d'un α-glycol bitertiaire le di-(furyl-2)-2.3 butane diol-2.3 (II), mélange de deux isomères (méso et racémique).

Deux radicaux (I_B) devraient former une ε dicétone, mais dans les conditions opératoires, nous n'avons pas observé, ou isolé ce composé. Enfin,

les radicaux (I_A) et (I_B) peuvent s'unir et donner un γ cétol (III), qui se cyclise en un composé hémiacétalique (IV).



Nous n'avons pas observé de produit correspondant à (I_C).

La réduction de (I) est réalisée, en additionnant : 1 M. de (I) (110 g) en solution dans 100 g d'acide acétique, à une suspension de 100 g de zinc en poudre dans 400 ml d'eau distillée, à une température de 50°.

Le bilan en pour-cent de cette opération est le suivant :

Produits non réduits (I)	40 %
Composé (IV)	2 »
» (II)	20 »
Goudrons	36 »

A. Le composé hémiacétalique (IV), $É_{0,05}$ 80-82°; F 121-122°, donne un hydrogène mobile par la méthode de Zérévitninoff; son spectre infrarouge pris en solution présente les bandes caractéristiques suivantes : OH = 3 590 cm^{-1} (fine et non associée) et ν double laison du cycle dihydrofurannique : 1625 cm^{-1}. Hydrogéné par l'hydrure de lithium-aluminium (IV), conduit à un γ-glycol (V); l'hémiacétal étant ouvert par ce réactif. La littérature ([2]) signale un exemple d'ouverture semblable par le borohydrure de sodium. Ce glycol (V) possède deux hydrogènes mobiles, dosés par la méthode de Zérévitinoff. Son spectre infrarouge en solution également montre une bande OH = 3 300 cm^{-1} (F, large et fortement associée), et double liaison du cycle dihydrofurannique à 1625 cm^{-1}.

Enfin, les structures établies pour (IV) et (V) sont confirmées par leur spectre de résonance magnétique nucléaire, pris en solution dans le deutérochloroforme, avec le tétraméthylsilanne (TMS) comme référence interne à 60 MHz.

La détermination des intensités des bandes exprimée en protons est faite par intégration (appareil Varian A-60) et les déplacements chimiques δ sont donnés en parties par million (10^{-6}).

Le spectre de R. M. N. de (IV) montre :

— une bande $\delta = 1{,}46.10^{-6}$, d'intensité 6 qui peut être attribuée aux deux méthyles (deux pics très voisins en structure fine);

— une bande $\delta = 2{,}75.10^{-6}$, d'intensité 1, qui est déplacée par l'acide trifluoracétique, et qui est attribuée sans ambiguïté à l'hydroxyle (sans structure fine);

— un ensemble de bandes entre $\delta = 3{,}96.10^{-6}$ et $\delta = 4{,}22.10^{-6}$, d'intensité 1, formant deux quadruplets dont les distances en structure fine, présentent les couplages suivants : $J_{cd} = 9$ c/s, $J_{cb} = 2{,}7$ c/s et $J_{ca} = 2$ c/s). Il s'agit donc du proton *c*;

— un ensemble de bandes entre $\delta = 4{,}85.10^{-6}$ et $\delta = 5{,}08.10^{-6}$ d'intensité 2, correspondant aux protons *b* et *d*, et présentant les couplages suivants : $J_{dc} = 9$ c/s, $J_{bc} = 2{,}7$ c/s et $J_{ba} = 2{,}7$ c/s;

— un ensemble de bandes entre $\delta = 6{,}25.10^{-6}$ et $\delta = 6{,}43.10^{-6}$ d'intensité 3, correspondant aux deux protons β et β' du cycle furannique et au proton *a* du cycle dihydrofurannique : $J_{ab} = 2{,}7$ c/s et $J_{ac} = 2$ c/s,

— et une bande à $\delta = 7{,}36.10^{-6}$, d'intensité 1, correspondant au proton α du cycle furannique.

(IV) $C_{12}H_{14}O_4$: P. M. 222,23; F 121-122°.

Analyse : calculé %, C 64,85; H 6,35; trouvé %, 65,52; H 6,38.

(V) $C_{12}H_{16}O_4$: P. M. 224,25; F 98-100°.

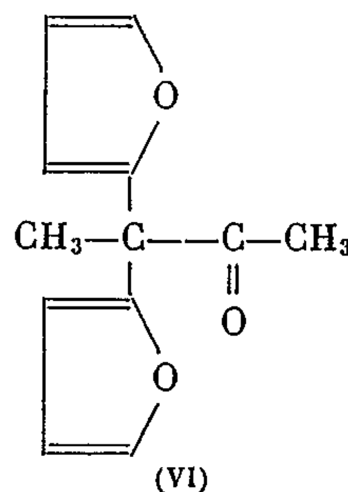
Analyse : calculé %, C 64,27; H 7,19; trouvé %, 63,65; H 6,91.

B. L'α-glycol (II), $C_{12}H_{16}O_4$: $É_{0,05}$ 92-94°. Il comporte bien deux hydrogènes mobiles. Le spectre infrarouge est en accord avec la formule proposée, et le spectre de R. M. N. la confirme.

Analyse : calculé %, C 64,85; H 6,35; trouvé %, C 64,70; H 6,55.

Dans le but de préparer différents esters boriques de (II), nous avons employé plusieurs techniques.

L'acide borique, à 160°, au lieu de conduire à un pyroborate comme dans le cas du pinacol ([3]) donne avec un rendement de 60 % la cétone (VI) di-(furyl-2)-2.2 butanone-3, formée par transposition pinacolique. Le spectre infrarouge présente une bande intense à 1745 cm^{-1} ($\nu = C = O$). Le spectre



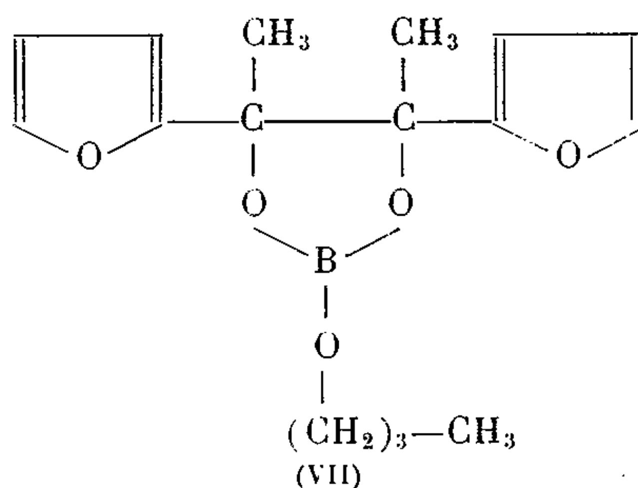
R. M. N. pris en solution dans le tétrachlorure de carbone confirme la structure proposée.

(VI) $C_{12}H_{12}O_3$: P. M. 204,22; $É_{01}$ 71°C; n_{22} 1,5120.

Analyse : calculé %, C 70,57; H 5,92; trouvé %, C 70,27; H 5,65.

2.4-dinitro-$C_{18}H_{16}O_6N_4$: F 124-124°,5.

Analyse : calculé %, C 56,25; H 4,20; trouvé %, C 56,50; H 4,46.



(VII)

L'action du borate de *n*-butyle conduit presque quantitativement à un ester borique (mélange de deux isomères, amino et *dl*) (VII) dont la structure est confirmée par le spectre de R. M. N. pris en solution dans le tétrachlorure de carbone.

(VII) $C_{16}H_{21}O_5B$: $É_{0,05}$ 104-106°.

En résumé, la réduction de l'acétyl-2 furanne par le zinc en milieu acétique, a conduit à côté d'un glycol normalement attendu, à un produit de réduction par addition d'un radical sur le noyau furannique; mais cette addition s'est faite sur le sommet β du noyau furannique présentant la charge imposée par la polarisation initiale de cette cétone conjuguée; le système non alternant constitué par le noyau furannique ne doit pas conduire à une charge importante sur ce sommet, en tous cas la durée de vie du radical hypothétique intermédiaire doit être très courte; l'électron fixé n'a pu se répartir sur le noyau, cette dernière conclusion devrait néanmoins être confirmée par d'autres études de réduction en cours; la répartition statique plus uniforme sur le noyau furannique avec formation de (I_c) ou ouverture du cycle, conduit peut-être à des polymérisations (et les résines obtenues sont abondantes).

(*) Séance du 1er juillet 1963.

(1) J. WIEMANN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1454.
(2) H. HEYMANN et L. F. FASER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1951, p. 5252.
(3) MEHROTA et SRIWASTAVA, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3819-3822.

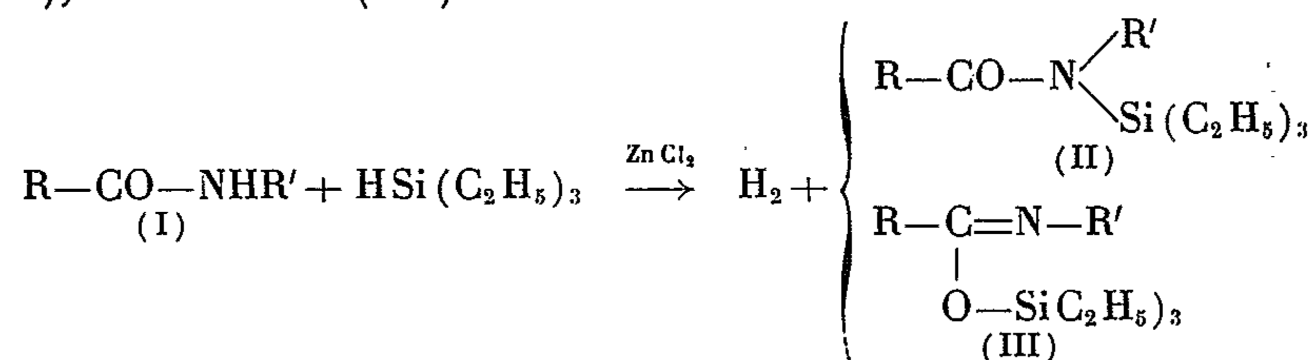
(*Laboratoire de Chimie organique structurale, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du triéthylsilane sur les amides primaires monosubstitués et sur les iminoéthers; addition du triéthylsilane à la fonction imine.* Note (*) de MM. **Émile Frainnet**, **André Bazouin** et **Raymond Calas**, transmise par M. Marcel Delépine.

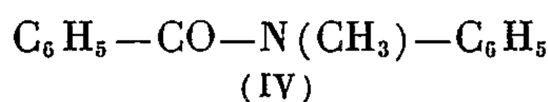
Les auteurs signalent que le triéthylsilane réagit, en présence de chlorure de zinc comme catalyseur, sur les amides primaires monosubstitués en conduisant à des dérivés organosiliciés pour lesquels deux structures pouvaient être envisagées : amides N-siliciés ou iminoéthers O-siliciés; dans un cas particulièrement favorable à une étude par spectrographie ultraviolette, la structure iminoéther est mise en évidence. Les auteurs indiquent, d'autre part, que le triéthylsilane réagit aussi avec les iminoéthers et s'additionne à la fonction imine en conduisant, dans les deux cas, à des amines N-siliciées.

Nous avons montré, antérieurement ([1]), que les trialcoylhydrogénosilanes, en présence de chlorure de zinc, réagissent avec les amides primaires disubstitués, en conduisant aux amines tertiaires correspondantes, et avec des amides primaires non substitués, en conduisant à des nitriles.

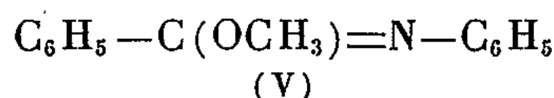
Nous envisagerons ici, tout d'abord, le cas d'amides primaires monosubstitués R—CO—NHR′ (I), où R et R′ peuvent être des groupes aromatiques. Par action sur ces amides de triéthysilane, en présence d'une faible proportion de chlorure de zinc, on obtient de l'hydrogène et un produit organosilicié pour lequel on pouvait envisager l'intervention des formes amide (II), iminoéther (III) :



Dans le cas où $R=R'=C_6H_5$, une étude par spectrographie ultraviolette nous a permis de mettre en évidence l'intervention, semble-t-il importante et peut-être exclusive, de la forme iminoéther (III). Pour cela nous avons comparé le spectre ultraviolet du composé silicié obtenu à ceux de l'amide



et de l'iminoéther



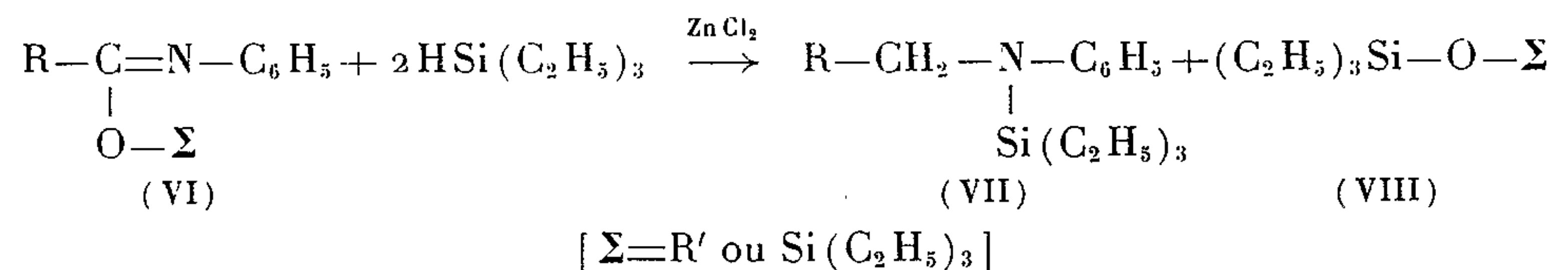
préparé selon la méthode de Lander ([2]); les spectres ultraviolets de (IV) et de (V) se révèlent très différents et celui du dérivé silicié tout à fait comparable à celui de (V).

Par ailleurs, nous avons réalisé une synthèse devant nous conduire, sauf isomérisation, à la structure iminoéther silicié (III). Cette synthèse a

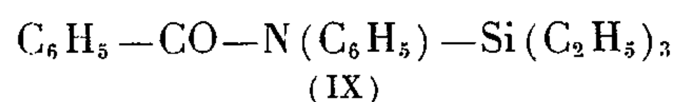
consisté, par extension de la synthèse de Lander (²) relative aux iminoéthers non siliciés, à faire agir sur C_6H_5—CCl=N—C_6H_5 du triéthylsilanolate de sodium. Le dérivé ainsi obtenu est identique au précédent.

Lorsque dans l'amide de départ (I) le groupe R est aliphatique (R=CH_3) les résultats obtenus ont été moins nets, mais il semble que la spectrographie ultraviolette mette encore en évidence l'intervention d'une structure iminoéther du type (III).

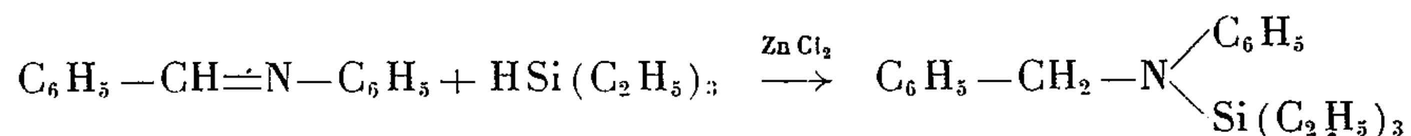
Nous avons d'autre part recherché le comportement d'iminoéthers (VI) vis-à-vis du triéthylsilane, toujours en présence de chlorure de zinc. La réaction qui intervient peut être schématisée par l'équation globale



Nous remarquerons que, dans le cas où $\Sigma = Si(C_2H_5)_3$, l'amine N-siliciée (VII) obtenue est identique à celle que donnerait, sous l'action du triéthylsilane, l'amide isomère de (VI),



Nous avons vérifié, que sous l'influence du chlorure de zinc, catalyseur de la réaction avec le silane, le dérivé organosilicié (VI) de départ ne s'isomérise pas. La formation d'une amine N-siliciée semble donc entraîner une addition du triéthylsilane sur une double liaison >C=N—. Nous avons d'ailleurs vérifié que le triéthylsilane s'additionne bien à la fonction imine :



Partie expérimentale. — $C_6H_5CONHC_6H_5$, 0,1 mole; $HSi(C_2H_5)_3$ 0,2 mole; $ZnCl_2$, 0,007 mole; 8 h à 140°; hydrogène dégagé, V = 2,2 l; dérivé (II) ou (III), Rdt 90 % ($É_2$ 164°; n_D^{20} 1,5523; d_4^{20} 1,020; Si %, trouvé 8,95; calculé 9,00) un maximum d'absorption à 235 mμ (solution dans le cyclohexane); pour $C_6H_5CON(CH_3)C_6H_5$ l'absorption ultraviolette diminue progressivement de 215 à 320 mμ; pour C_6H_5—C(OCH_3)=N—C_6H_5, obtenu par la méthode de Lander (²) ($É_2$ 122,5-123°; n_D^{20} 1,5949; d_4^{20} 1,097) un maximum d'absorption à 232 mμ. Pour le recoupement, par synthèse, de la structure C_6H_5—C($OSi(C_2H_5)_3$)=N—C_6H_5 on remplace dans la synthèse de Lander (²) l'alcoolate de sodium par du triéthylsilanolate de sodium (solvant : éther de pétrole); le dérivé obtenu ($É_{1,5}$ 160°; n_D^{20} 1,5520; d_4^{20} 1,021; Rdt 13 %) présente un spectre d'absorption ultraviolette analogue au précédent avec un maximum à 235 mμ.

$CH_3CONHC_6H_5$, 0,15 mole; $HSi(C_2H_5)_3$, 0,2 mole; $ZnCl_2$, 0,01 mole; 2 h à 140°; hydrogène dégagé, V = 3,3 l; dérivé (II) ou (III), Rdt 55 % ($É_4$ 128°; n_D^{20} 1,5034; d_4^{20} 0,961; Si %, trouvé 11,23; calculé 11,24). Le spectre ultraviolet de ce dérivé a été comparé à ceux de $CH_3CON(C_2H_5)C_6H_5$ et de $CH_3—C(OC_2H_5)=N—C_6H_5$, obtenu par la méthode de Lander [3] ($É_{25}$ 118°; n_D^{20} 1,5228; d_4^{20} 0,987); le spectre est plus proche de celui de l'iminonitrile que de celui de l'amide.

$CH_3CONH(CH_2)_2CH_3$, 0,1 mole; $HSi(C_2H_5)_3$, 0,15 mole; $ZnCl_2$, 0,007 mole; 4 h à 150°; hydrogène dégagé, V = 2,1 l; dérivé (II) ou (III), Rdt 66 % ($É_{28}$ 109-110°; n_D^{20} 1,4480; d_4^{20} 0,895; Si %, trouvé 12,91; calculé 13,02).

$C_6H_5—C(OCH_3)=N—C_6H_5$, 0,05 mole; $HSi(C_2H_5)_3$, 0,1 mole; $ZnCl_2$, 0,0035 mole; 72 h à 140-150°; on obtient $(C_2H_5)_3SiOCH_3$ (Rdt 62 %) et $C_6H_5—CH_2—N(C_6H_5)—Si(C_2H_5)_3$ (Rdt 65 %) ($É_{25}$ 206°; n_D^{20} 1,5631; d_4^{20} 1,007; Si %, trouvé 9,21; calculé 9,42).

$C_6H_5—C(OSi(C_2H_5)_3)=N—C_6N_5$, 0,05 mole; $HSi(C_2H_5)_3$, 0,1 mole; $ZnCl_2$, 0,007 mole; 60 h à 140-150°; on obtient $(C_2H_5)_6Si_2O$ (Rdt 84 %) et $C_6H_5—CH_2—N(C_6H_5)—Si(C_2H_5)_3$ (Rdt 45 %).

$C_6H_5—CH=N—C_6H_5$, 0,2 mole; $HSi(C_2H_5)_3$, 0,3 mole; $ZnCl_2$, 0,014 mole, chauffage à 150°; on obtient $C_6H_5—CH_2—N(C_6H_5)—Si(C_2H_5)_3$ (Rdt 82,5 %; $É_{1,5}$ 154°; n_D^{20} 1,5629; d_4^{20} 1,005; Si %, trouvé 9,63; calculé 9,42).

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) R. Calas, E. Frainnet et A. Bazouin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2357.

(2) G. D. Lander, *J. Chem. Soc. London*, 81, 1902, p. 591.

(3) G. D. Lander, *J. Chem. Soc. London*, 77, 1900, p. 737.

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions électrochimiques, à potentiel contrôlé, des nitrobenzènes métahalogénés.* Note (*) de MM. **Michel Le Guyader** et **Yvon Mercier**, transmise par M. Marcel Delépine.

Par électrolyse à potentiel contrôlé des acides benzoïques nitrés ([1]) et des nitro-anilines ([2]), différents produits d'hydrogénation ont été obtenus, qui dépendent de la nature de l'électrolyte, de la température, du potentiel auquel s'effectue la réduction de la position du substituant par rapport au groupement —NO_2.

Cette méthode, appliquée aux dérivés métahalogénés du nitrobenzène a donné les résultats suivants, avec des rendements excellents.

1. Réduction du métachloronitrobenzène. — Selon les conditions expérimentales la réduction de ce composé permet d'obtenir :

a. la m-chlorophénylhydroxylamine : Le potentiel de l'électrode de mercure, par rapport à l'électrode de référence (E. C. S.) est maintenu à — 250 mV (solution H_2SO_4N à 30 % d'éthanol; température inférieure à 20°C).

A partir du chlorhydrate, on a pu obtenir l'hydroxylamine libre et vérifier son point de fusion qui est de 49°C ([3]);

b. la m-chloraniline : électrolyte support : H_2SO_4 N à 30 % d'éthanol; E (E. C. S.) = — 850 mV; température : 25°C.

La *m*-chloraniline a été caractérisée à l'état de *m*-chlorobenzanilide (F 120°C) ([4]);

c. le chloro-2 amino-4 phénol : H_2SO_4 50 % en poids; E (E. C. S.) : — 100 mV; 90°C. La *m*-chlorophényl hydroxylamine subit la transposition de Gattermann. Le chloro 2-amino 4 phénol, après recristallisation dans l'eau, en présence de bisulfite de sodium, fond à 162° ([5]).

2. Réduction du métabromonitrobenzène. — Elle peut conduire :
a. à la *m*-bromophénylhydroxylamine; H_2SO_4N à 30 % d'éthanol; E (E. C. S.) = — 250 mV; 20°C.

Ce composé, très instable, a été caractérisé par son dérivé azoxy, qui précipite par addition de soude à la solution précédente.

Le 3-3'-dibromoazoxybenzène fond à 111° ([6]);

b. à la *m*-bromoaniline: H_2SO_4N à 30% d'éthanol; E(E.C.S.)=—850mV; 25°C.

La *m*-bromoaniline a été caractérisée de l'état de *m*-bromobenzanilide (F 137°C) ([7]);

c. au bromo-2 amino-4 phénol (F 163°C) ([8]) : H_2SO_4 à 50 % en poids; E (E. C. S.) = — 100 mV; 80°C.

3. Réduction du métaiodonitrobenzène. — Elle peut conduire :
a. à la *m*-iodophénylhydroxylamine : H_2SO_4N à 50 % d'éthanol; E (E. C. S.) — 250 mV; 20°C.

Ce composé a été caractérisé par son dérivé azoxy. Le 3.3'-iodoazoxybenzène fond à 120°C ([9]);

b. au iodo-2 amino-4 phénol : H_2SO_4 à 25 % en poids ; E(E.C.S.)— 100 mV 80°C.

Cet aminophénol a été caractérisé à l'état de dérivé diacétyle. L'O. N.-diacétyl (iodo-2 amino-4 phénol) inconnu à ce jour fond à 186°.

REMARQUE. — L'essai d'obtention de la *m*-iodoaniline n'a pas été concluant ; à — 850 mV (E. S. C.) et dans H_2SO_4N à 50 % d'éthanol, une partie importante de l'iode s'élimine et l'on aboutit à un mélange de *m*-iodoaniline et d'aniline.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

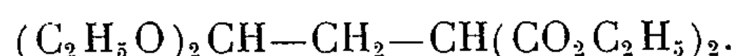
(1) LE GUYADER et PELTIER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2544.
(2) LE GUYADER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4182.
(3) HAWORTH et LAPWORTH, *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 773.
(4) HANTZSCH, *Ber.*, 24, 1891, p. 58.
(5) REVERDIN-DRESEL, *Ber.*, 37, 1904, p. 1517.
(6) BAMBERGER-RENAUD, *Ber.*, 30, 1897, p. 2278.
(7) KOTTENHAHN, *Lieb. Ann. Chem.*, 264, 1891, p. 170.
(8) GATTERMANN, *Ber.*, 27, 1894, p. 1931.
(9) MELDONA-ANDREWS, *J. Chem. Soc.*, 69, 1896, p. 9.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
Faculté des Sciences, 1, *quai Dujardin, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des acides-aldéhydes succiniques α-substitués.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Yves Le Goff**, transmise par M. Marcel Delépine.

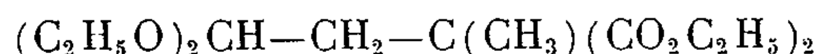
La condensation en milieu diméthylformamide du bromacétal sur les alcoylmalonates d'éthyle, sodés par l'amidure, conduit à des diesters-acétals. Ceux-ci par saponification, hydrolyse et décarboxylation constituent une voie générale d'accès aux acides-aldéhydes α-substitués et ont permis d'obtenir ainsi des acides-aldéhydes nouveaux du type succinique.

La condensation du bromacétal sur les dérivés sodés, et en particulier sur celui du malonate d'éthyle et de son homologue méthylé, a été signalée, pour la première fois, en 1899 par Perkin Jr et Sprankling [1] qui obtinrent par chauffage en tube scellé l'acétalmalonate d'éthyle :



$$(C_2H_5O)_2CH-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2.$$

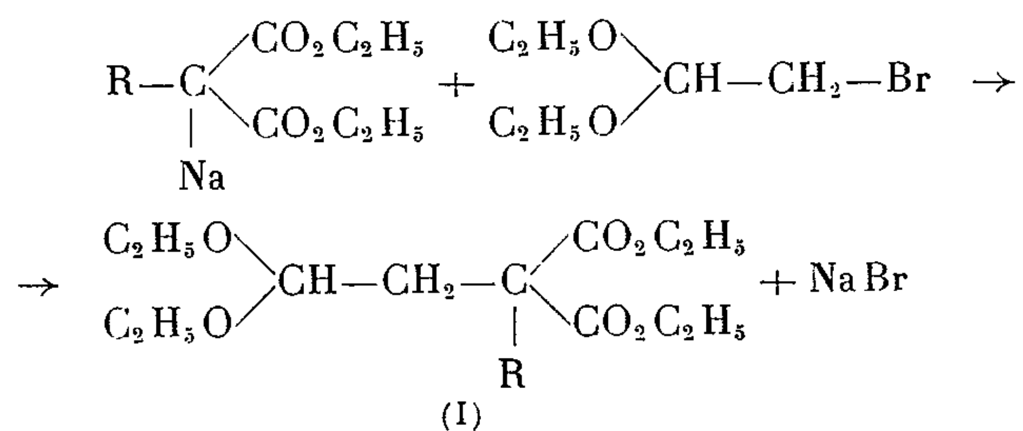
et l'acétalméthylmalonate d'éthyle :



$$(C_2H_5O)_2CH-CH_2-C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$$

Ces auteurs furent, ainsi, les premiers à préparer l'acide-aldéhyde succinique et l'acide-aldéhyde méthylsuccinique par hydrolyse et décarboxylation de ces esters-acétals. Par la suite, E. Carrière [2], en 1921, isola l'acide-aldéhyde éthylsuccinique par hydrolyse du formylsuccinate d'éthyle. Depuis cette époque, rien de bien nouveau ne semble avoir été publié concernant les méthodes générales de préparation des acides-aldéhydes α-substitués aliphatiques. Reprenant la méthode de Perkin et Sprankling, nous avons tenté de l'améliorer et de l'étendre à d'autres esters maloniques substitués plus condensés en carbone.

La condensation des dérivés sodés des malonates d'éthyle substitués sur le bromacétal conduisant aux esters-acétals (I), peut ainsi se formuler :



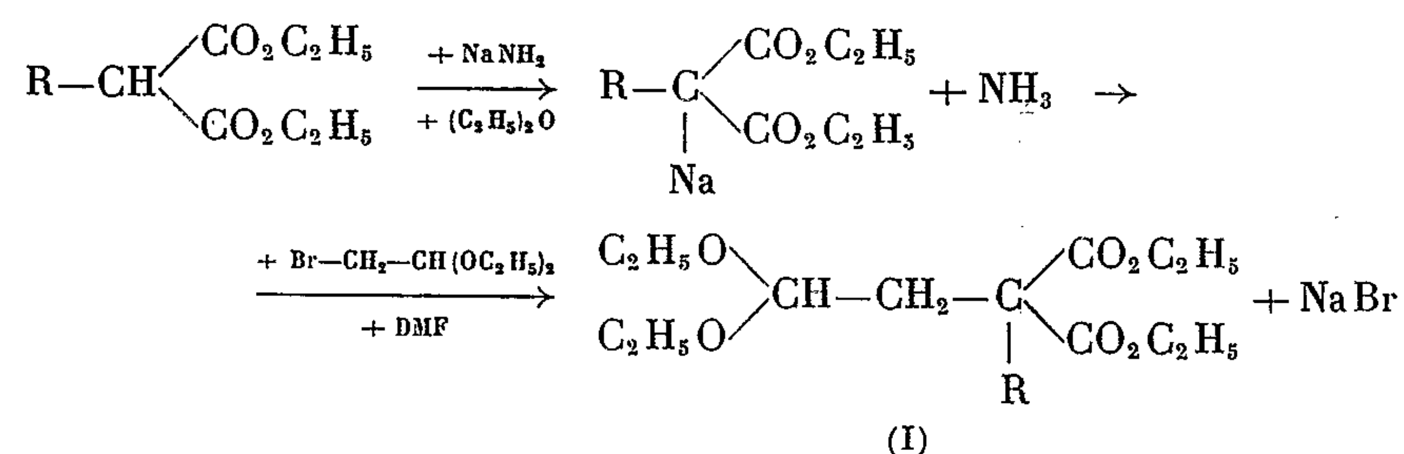
$$R-C(Na)(CO_2C_2H_5)_2 + (C_2H_5O)_2CH-CH_2-Br \rightarrow (C_2H_5O)_2CH-CH_2-C(R)(CO_2C_2H_5)_2 + NaBr$$

(I)

Pour réaliser cette condensation, le choix de l'agent de sodation s'est tout d'abord porté sur l'éthylate de sodium en solution dans l'alcool absolu servant de milieu réactionnel. Nous avons alors entrepris une étude systématique des rendements, au cours de laquelle nous avons été amenés à faire varier le rapport des quantités de produits réagissants et la durée de condensation, tous les essais étant faits à ébullition du milieu alcoolique

à reflux. De tous ces résultats, il est apparu que, dans les meilleures conditions (quantité double d'esters maloniques et chauffage pendant 24 h), les rendements restaient encore faibles.

Nous nous sommes alors tournés vers l'amidure de sodium comme agent de sodation en milieu éther anhydre; la condensation avec le bromacétal est ensuite faite au sein de la diméthylformamide (DMF) qui joue dans ces conditions le rôle de milieu réactionnel à la place de l'alcool. Les rendements furent alors grandement améliorés, comme on peut le voir dans le tableau figurant plus loin. Le schéma de la condensation est alors le suivant :



Nous avons ainsi préparé un certain nombre de diesters-acétals (I) dont nous donnons dans le tableau I ci-dessous les points d'ébullition et les rendements avec lesquels ils ont été obtenus :

TABLEAU I.

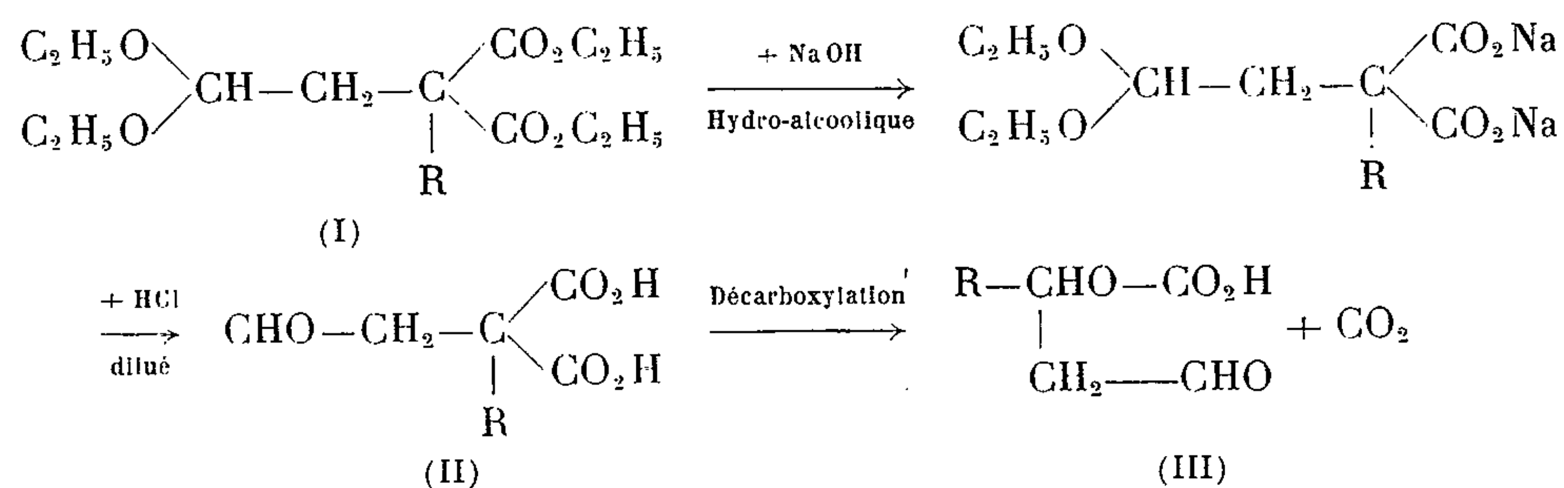
R.	Formules (I) brutes.	$É_5$ (°C).	Rendements (%) par C_2H_5ONa + C_2H_5OH.	Rendements (%) par $NaNH_2$ + DMF.
CH_3	$C_{14}H_{26}O_6$	119-121	46	55
C_2H_5	$C_{15}H_{28}O_6$	131-133	42	62
n-C_3H_7	$C_{16}H_{30}O_6$	139-141	32	60
n-C_4H_9	$C_{17}H_{32}O_6$	149-151	36	69
n-C_5H_{11}	$C_{18}H_{34}O_6$	159-161	42	68
n-C_6H_{13}	$C_{19}H_{36}O_6$	169-171	31	65
n-C_7H_{15}	$C_{20}H_{38}O_6$	179-181	32	70
n-C_8H_{17}	$C_{21}H_{40}O_6$	187-189	20	70

Nous avons procédé ensuite à une étude systématique de la saponification et de l'hydrolyse de ces esters-acétals (I) et de leur décarboxylation pour aboutir aux acides-aldéhydes α-substitués. Finalement nous nous sommes ralliés au mode opératoire suivant.

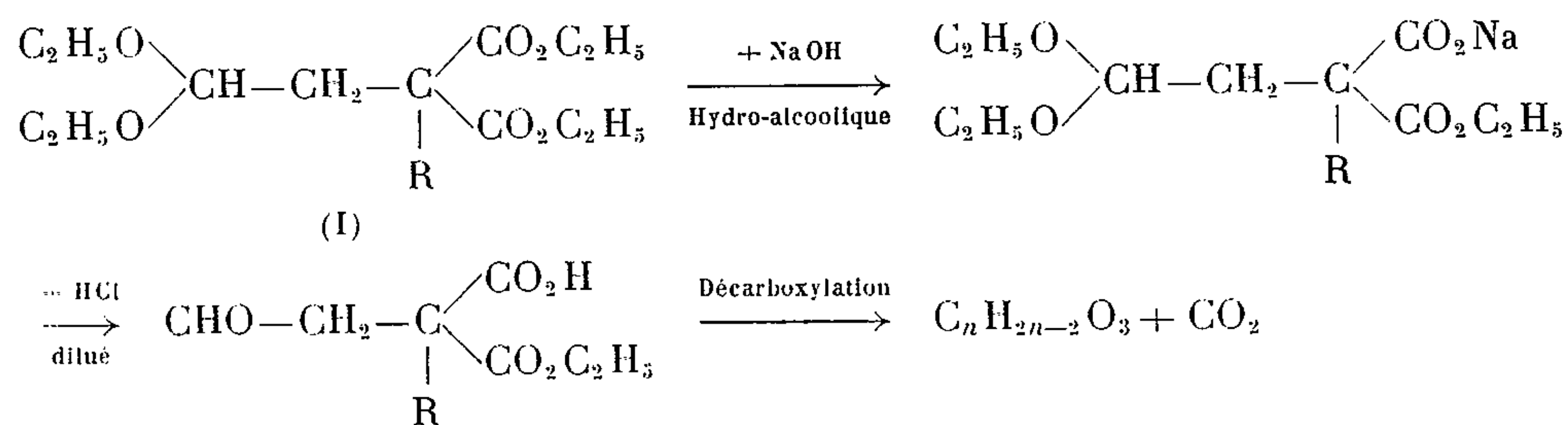
La saponification des diesters-acétals précédents est faite par la soude hydroalcoolique pendant un temps variant de quelques dizaines de minutes ($R = CH_3$) à plusieurs heures (autres radicaux). Le produit de la réaction est lavé à l'éther pour enlever l'insaponifié éventuel; la partie aqueuse contenant le sel de sodium correspondant est acidifiée par HCl. L'acide organique formé qui est un mélange de diacide-acétal et d'acide-ester acétal, se sépare alors et surnage. On ajoute un léger

excès d'HCl de manière à être en milieu nettement acide et le contenu du ballon est chauffé pendant 10 mn pour hydrolyser la fonction acétal et aboutir au diacide-aldéhyde (II). On extrait à l'éther et sèche sur Na_2SO_4 avant de décarboxyler et de distiller.

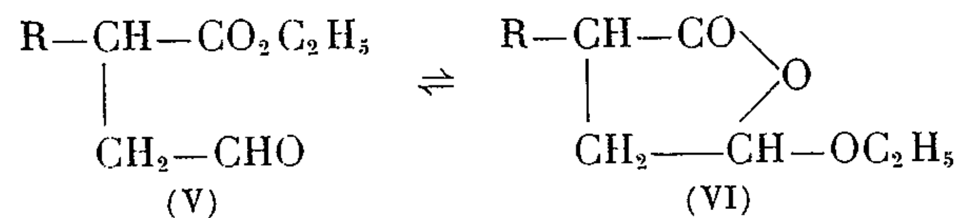
Théoriquement, on devrait obtenir l'acide-aldéhyde (III) suivant le schéma :



En fait, on n'obtient que très peu d'acide-aldéhyde, parfois même pas du tout, car il se forme en grande partie ou en totalité un autre produit répondant à la formule brute de l'ester-aldéhyde (V), $C_nH_{2n-2}O_3$, et provenant d'une saponification partielle de (I) selon les réactions suivantes :

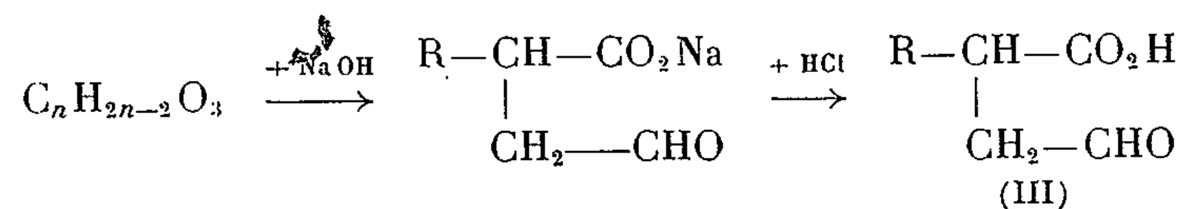


Le composé $C_nH_{2n-2}O_3$ semble être un mélange de l'ester-aldéhyde libre (V) et de sa forme éthoxylactonique (VI) probablement en équilibre :



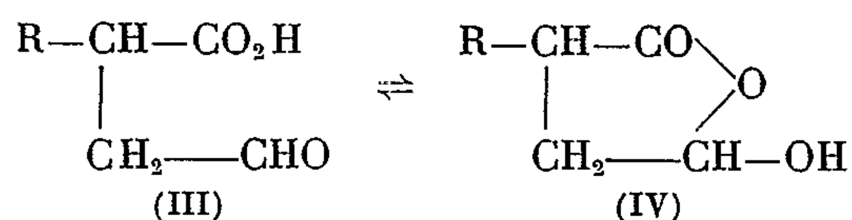
Ce point reste encore à élucider et continue à faire présentement l'objet de nos recherches.

Quoi qu'il en soit, le produit neutre de formule brute $C_nH_{2n-2}O_3$ peut facilement être isolé par distillation et conduit alors par saponification au moyen de la soude normale aqueuse au sel de sodium de l'acide-aldéhyde et par acidification de ce dernier à l'acide-aldéhyde (III).



Le passage de l'ester-acétal (I) à l'acide-aldéhyde (III) s'établit ainsi avec des rendements de 65 à 70 % en produit brut, calculés par rapport à (I). Ces acides-aldéhydes peuvent être distillés sous un bon vide, *aussitôt après leur obtention*, car ils ont tendance, sous forme brute, à se polymériser. Jusqu'à présent, à part le terme *n*-octylé que nous avons pu obtenir sous forme cristalline, ils n'ont pu être isolés que sous forme huileuse.

Contrairement aux acides-aldéhydes succiniques α,α-disubstitués [3], ils semblent, du moins en grande partie, être sous forme acide-aldéhyde vraie (III) et non pas sous forme hydroxylactonique (IV) :



Ils ont pu en effet être caractérisés par leurs semicarbazones sauf pour les deux termes méthylé et éthylé déjà connus [[1], [2]] qui l'ont été par leurs 2.4-dinitrophénylhydrazones.

Nous avons ainsi préparé les acides-aldéhydes figurant dans le tableau II ci-après. A part les deux premiers termes, méthylé et éthylé, aucun à notre connaissance ne semble avoir été signalé jusqu'à présent.

TABLEAU II.

	Acides-aldéhydes (III).		Semi-carbazones de (III).	
R.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	Formule brute.	F (°C).
CH_3	$C_5H_8O_3$	110-112	–	–
C_2H_5	$C_6H_{10}O_3$	120-122	–	–
n-C_3H_7	$C_7H_{12}O_3$	135-137	$C_8H_{15}O_3N_3$	173
n-C_4H_9	$C_8H_{14}O_3$	142-144	$C_9H_{17}O_3N_3$	179-180
n-C_5H_{11}	$C_9H_{16}O_3$	153-155	$C_{10}H_{19}O_3N_3$	178
n-C_6H_{13}	$C_{10}H_{18}O_3$	160-162	$C_{11}H_{21}O_3N_3$	174
n-C_7H_{15}	$C_{11}H_{20}O_3$	162-164	$C_{12}H_{23}O_3N_3$	171
n-C_8H_{17}	$C_{12}H_{22}O_3$	174-176 (F 46°)	$C_{13}H_{25}O_3N_3$	170-172

Les 2.4-dinitrophénylhydrazones des termes méthylé et éthylé fondent respectivement pour $R = CH_3$, $C_{11}H_{12}O_6N_4$, à F 172° et pour $R = C_2H_5$, $C_{12}H_{14}O_6N_4$, à F 150°.

Nous poursuivons actuellement l'étude des propriétés chimiques de ces nouveaux acides-aldéhydes.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) *J. Chem. Soc.*, 75, 1899, p. 13.

(2) *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 18 juillet 1921.

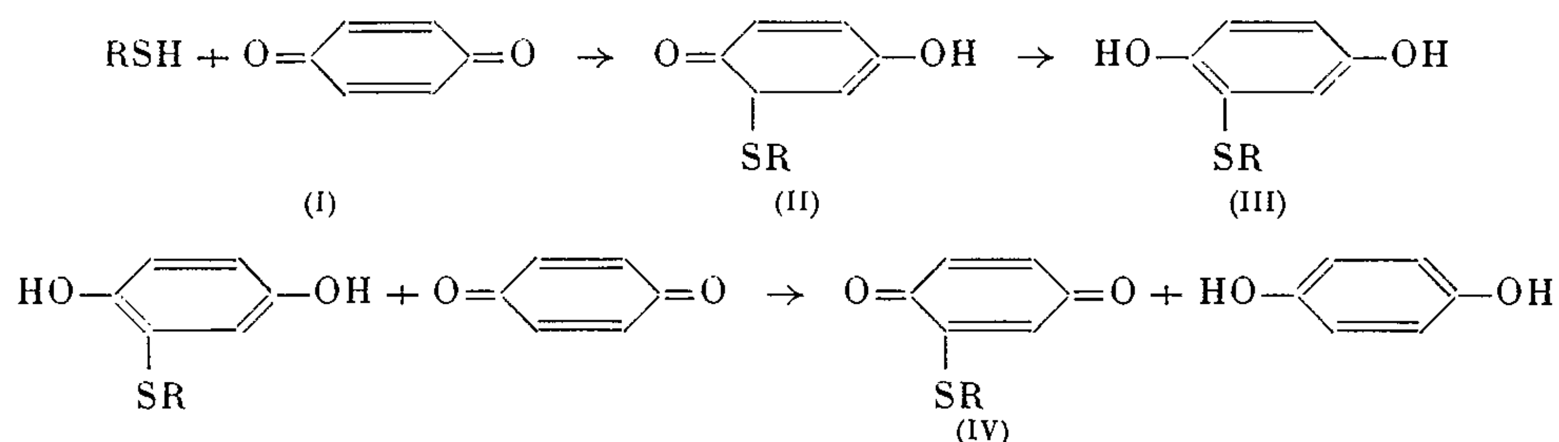
(3) F. SALMON-LEGAGNEUR et G. POULAIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 702.

(*Laboratoire de Chimie I de la Faculté des Sciences et de l'E.N.S.C.R., quai Dujardin, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du dodécanethiol-1, sur la p-benzoquinone et obtention de quinones substituées, puis d'hydroquinones substituées.* Note (*) de MM. **René Lombard** et **Wilfred Bolchert**, transmise par M. Marcel Delépine.

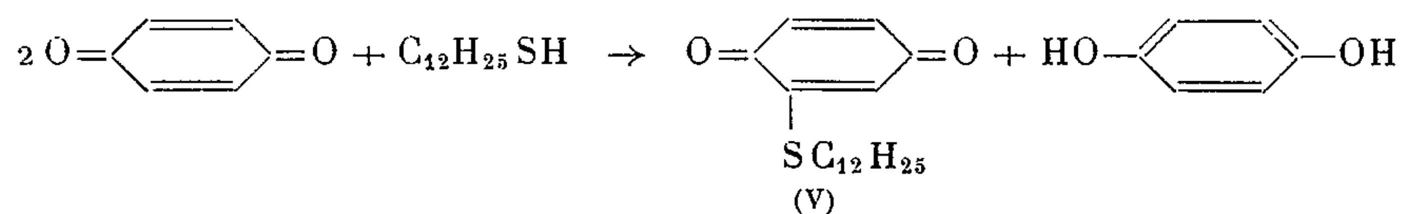
Étude de l'obtention de quinones et d'hydroquinones substituées par des groupes alcoylthio RS; trois quinones et trois hydroquinones substituées par le groupe dodécylthio sont ainsi décrites.

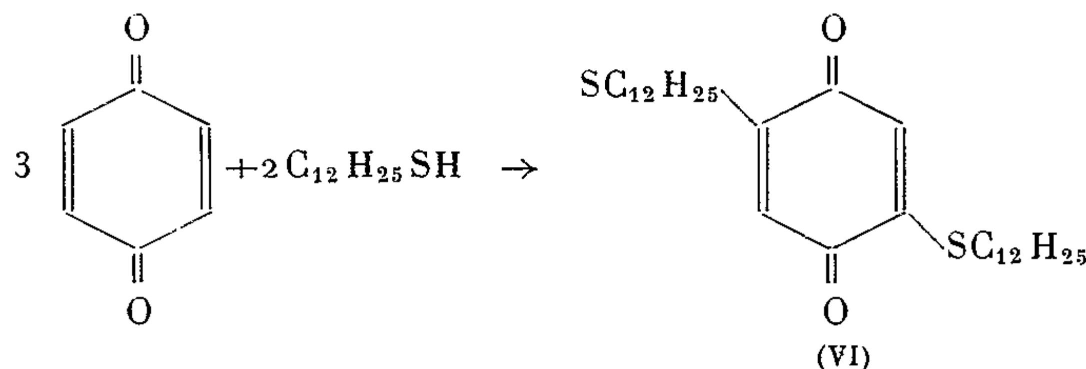
La réaction utilisée pour l'obtention des quinones substituées comporte une addition en 1-4 sur la quinone (I) suivie de l'énolisation de (II), puis de l'oxydation de l'hydroquinone (III) en quinone (IV) :



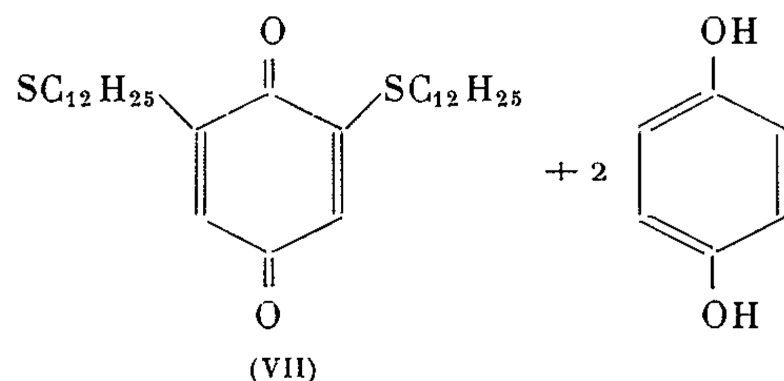
Les hydroquinones correspondantes ont été obtenues par réduction au moyen du zinc et de l'acide acétique; leurs dérivés diacétylés ont été obtenus par chauffage des hydroquinones dans l'anhydride acétique.

Suivant les proportions de réactifs mis en œuvre, on obtient les quinones mono- ou disubstituées :





ou



Les réactions utilisées pour accéder aux quinones ayant déjà été discutées dans la littérature (1), il en résulte que la structure des corps (V), (VI) et (VII) est fixée; les points de fusion des corps (VI) et (VII) méritent toutefois d'être discutés : l'isomère (VI), plus symétrique, est celui qui fond le plus haut (159-160°); l'isomère (VII) fond à 94-95°.

A une solution de 0,1 mole de *p*-quinone dans 400 ml d'alcool on ajoute 0,05 mole de dodécanethiol; après 1 à 2 h on filtre le précipité et on le fait recristalliser dans 300 ml d'alcool; on obtient ainsi le produit (V) avec un rendement de 90 %.

C'est un corps jaune, $C_{18}H_{28}O_2S$, F 106-107°; analyse : calculé %, C 70,10; H 9,15; S 10,37; trouvé %, C 69,91; H 8,95; S 10,29; spectre ultraviolet : λ_{max} 425 mμ (ε_{max} 3 000); spectre infrarouge : bandes C=O à 1660 et 1640 cm^{-1}.

A une solution de 0,1 mole de *p*-quinone dans 500 ml d'alcool on ajoute 0,1 mole de dodécanethiol; après un à deux jours on filtre le précipité rouge et on le dissout sous reflux dans 400 ml de dioxanne; on ramène la solution à la température ordinaire et l'on obtient, après quelques heures, le corps (VI) avec un rendement de 35 %.

C'est un corps orange, $C_{30}H_{52}O_2S_2$, F 159-160°; analyse : calculé %, C 70,83; H 10,30; S 12,58; trouvé %, C 70,35; H 10,00; S 12,56; spectre ultraviolet : λ_{max} 375 mμ (ε_{max} 12 000); spectre infrarouge : bande C=O à 1640 cm^{-1}.

De la solution on extrait, par addition de 300 ml d'eau, un précipité qui, après recristallisation dans 300 ml d'acide acétique, donne le corps (VII) avec un rendement de 30 %.

C'est un corps rouge, $C_{30}H_{52}O_2S_2$, F 94-95°; analyse : calculé %, C 70,83; H 10,30; S 12,58; trouvé %, C 70,50; H 10,26; S 12,63; spectre ultraviolet : λ_{max} 375 et 477 mμ (ε_{max} 6 500 et 2 500); spectre infrarouge : bandes C=O à 1665 et 1625 cm^{-1}.

On chauffe sous reflux 0,01 mole de dodécylthio *p*-benzoquinone dans 100 ml d'acide acétique avec quelques grammes de poudre de zinc jusqu'à décoloration, on filtre à chaud, refroidit et ajoute 100 ml d'eau : l'hydroquinone correspondante cristallise (F 77-78°, Rdt 95 %). La même technique convient pour réduire les autres quinones (didodécylthio-2.5 dihydroxy-1.4 benzène, F 77-78°; didodécylthio-2.6 dihydroxy-1.4 benzène, F 55° approximativement).

On chauffe le dodécylthio-2 dihydroxy-1.4 benzène avec un excès d'anhydride acétique, puis on ajoute goutte à goutte de l'eau : le dérivé acétylé cristallise par refroidissement (F 72-73°).

La même technique convient pour les autres dérivés acétylés (F 90-95° et F 69-71° respectivement).

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) Posner et Lipski, *Ann.*, 336, 1904, p. 149; Snell et Weissberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 450; Dimroth et coll., *Ann.*, 545, 1940, p. 124.

(*Institut de Chimie de la Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

GÉOCHRONOLOGIE. — *Quelques recherches sur l'aptitude de certains cristaux de néoformation à capturer de l'argon radiogénique.* Note (*) de MM. **Friedrich Leutwein** et **Grégoire Kaplan**, présentée par M. Marcel Roubault.

Les minéraux potassiques pouvant perdre leur argon radiogénique lors du métamorphisme, les auteurs ont recherché les pièges qui auraient capté cet argon. Ils ont trouvé que les minéraux d'origine pegmatitique et pneumatolytique, essentiellement, peuvent incorporer cet argon dans des inclusions microscopiques et dans des lacunes de leur réseau.

Si les minéraux potassiques perdent tout leur argon radiogénique au cours des actions tectoniques qui accompagnent le métamorphisme, l'âge mesuré par la méthode K/A est celui de la dernière transformation subie par le minéral. Par exemple, dans ce cas, les muscovites de néoformation peuvent afficher le même âge que des biotites d'origine plus ancienne. Mais si ces dernières ont conservé un peu de leur premier argon, elles présentent des âges apparents plus élevés, intermédiaires entre celui du métamorphisme et celui de leur cristallisation. Il reste à savoir ce que devient l'argon chassé des cristaux. L'apport des émanations des roches des couches superficielles peut ainsi expliquer la grande quantité de ^{40}A présente dans l'air.

Par contre, dans les grandes profondeurs, lors du métamorphisme, l'argon peut suivre la phase aqueuse mobile du front des alcalins. Ce gaz est trois fois plus soluble dans l'eau que l'azote et deux fois plus que l'oxyde de carbone. La phase mobile pneumatolytique à l'état hypercritique contient, par définition, tous les gaz présents. Or, l'orogenèse hercynienne a affecté beaucoup de roches déjà vieilles de 100 à 200 millions d'années, dont l'argon a pu être entraîné par cette phase mobile (1 km^3 de granite à 5 % de potassium produit en 100 millions d'années 2,16 m^3 TNP de ^{40}A). Il est difficile d'estimer jusqu'où est parvenue la partie aqueuse de la phase mobile, mais il est certain qu'une partie de ses constituants s'est fixée dans les phases pegmatitiques et pneumatolytiques comme en témoignent les inclusions liquides et gazeuses (Deicha, 1955) ([1]). Les gaz peuvent aussi prendre place dans des films intergranulaires, ainsi que dans les lacunes de certains réseaux, par exemple dans les canaux du réseau du béryl. J. V. Smith et W. Schreyer (1962) ([2]), ont montré d'autre part que la cordiérite, sous une pression de 10 000 bars, peut absorber 2 à 3 % d'argon.

Pour mettre la réalité de ces processus en évidence, nous avons recherché systématiquement la présence d'argon 40 radiogénique dans des minéraux pegmatitiques et pneumatolytiques dépourvus de potassium. La plu-

part de ces minéraux proviennent du gisement d'étain et de tungstène de Montbelleux (Ille-et-Vilaine) ([3]). L'argon occlus dans les cavités cristallines peut être libéré par broyage sous vide. Les analyses ont été faites à l'aide d'un spectromètre de masse Thomson-Houston, en prenant les précautions nécessaires pour éviter une pollution par l'argon de l'air. De telles mesures — compte tenu des conditions de broyage — ne sont pas quantitatives, mais il est possible d'obtenir des ordres de grandeur à un facteur de 10 près. Les échantillons ont été broyés et amenés de l'état de gravier à celui de poudre. Les résultats suivants ont été obtenus :

Béryl de Boussac..........	3.10^{15} mol de ^{40}A par gramme de minéral
» Margnac.........	20.10^{15} » » »

alors que ces minéraux, préalablement broyés, puis fondus et analysés, comme pour une mesure d'âge, ont donné :

	^{40}A (mol/g).	K(%).
Béryl de Boussac..................	$6,12.10^{15}$	0,21
» Margnac..................	$0,58.10^{15}$	0,10

Les teneurs en molécules N_2 par gramme calculées à partir des pressions partielles ont donné respectivement :

	N_2 (mol/g).
Béryl de Boussac................................	1.10^{18}
» Margnac....................................	40.10^{18}

Il faut donc en conclure qu'une quantité non négligeable d'argon hérité se trouve, pour les béryls, dans les lacunes du réseau inaccessibles au broyage. Cette quantité pouvant représenter la moitié du total dans le cas du béryl de Boussac.

Ces résultats concordent avec les données de Rose et Boese (1935) ([5]), publiées peu de temps avant la découverte de la méthode K/A et confirmées par Aldrich et Nier (1948) et Damon et Kulp (1958) ([6]), ([7]). Ce phénomène d'inclusion d'argon hérité d'origine radiogénique dans les cavités du réseau d'un cristal en voie de constitution n'est pas limité au béryl et la teneur en argon des minéraux de différentes générations dans une unité pétrographique (Montbelleux) le prouve.

Le gîte de Montbelleux est constitué par une petite coupole de granite à deux micas dont la partie supérieure est greisenifiée et minéralisée en cassitérite et wolframite. La description de ce gîte fait l'objet d'un autre travail actuellement en cours. L'ensemble se présente sous la forme d'un greisen à quartz avec un peu de topaze. Un orthoclase rouge, très semblable à la paradoxite des gîtes stannifères de l'Erzgebirge est représenté

au sein de cette paragenèse. Les analyses, menées comme celles d'une mesure d'âge, ont donné pour ces minéraux les résultats suivants :

	^{40}A (mol/g).	K (%).
Quartz du granite..............	Néant	Nd. traces par spectrographie
» greisen.............	$0,06.10^{15}$	0,07
Topaze........................	$9,9.10^{15}$	0,60
Orthoclase « paradoxite »........	$34,8.10^{15}$	13,01

Le quartz du greisen contient environ $0,8.10^{18}$ mol N_2/g. Les âges calculés avec ces chiffres comme avec ceux des analyses de béryl varieraient entre 2 et 7 milliards d'années. Il ressort de cette étude que les mesures d'âge par la méthode K/A peuvent être faussées par la présence d'argon hérité dans les minéraux. L'argon provenant de minéraux plus anciens peut se fixer dans les lacunes du réseau ou dans des cavités. Le broyage sous vide libère les gaz contenus dans ces dernières et en permet le contrôle.

La désintégration du ^{40}K conduisant aussi à la formation de ^{40}Ca il serait bon d'en mesurer la quantité produite et de la comparer à celle de ^{40}A. Cette opération présente malheureusement de grandes difficultés, car le ^{40}Ca est l'isotope de calcium le plus répandu dans la nature. De telles analyses pourraient être entreprises pour des minéraux très pauvres en calcium et très riches en potassium.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) G. DEICHA, *Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides*, Masson, Paris, 1955.

(2) J. V. SMITH et W. SCHREYER, *Miner. Mag.*, London, 33, n° 258, 1962, p. 226-236.

(3) Un certain nombre d'entre eux sont dus à M. Jæger (4), géologue du Bureau de Recherches géologiques et minières.

(4) R. GOGUEL, *Geochimica Acta*, 27, 1963, p. 155-181.

(5) H. ROSE et R. BOESE, *Naturwissenschaften*, 22, 1935, p. 354-355.

(6) L. T. ALDRICH et A. O. NIER, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 876.

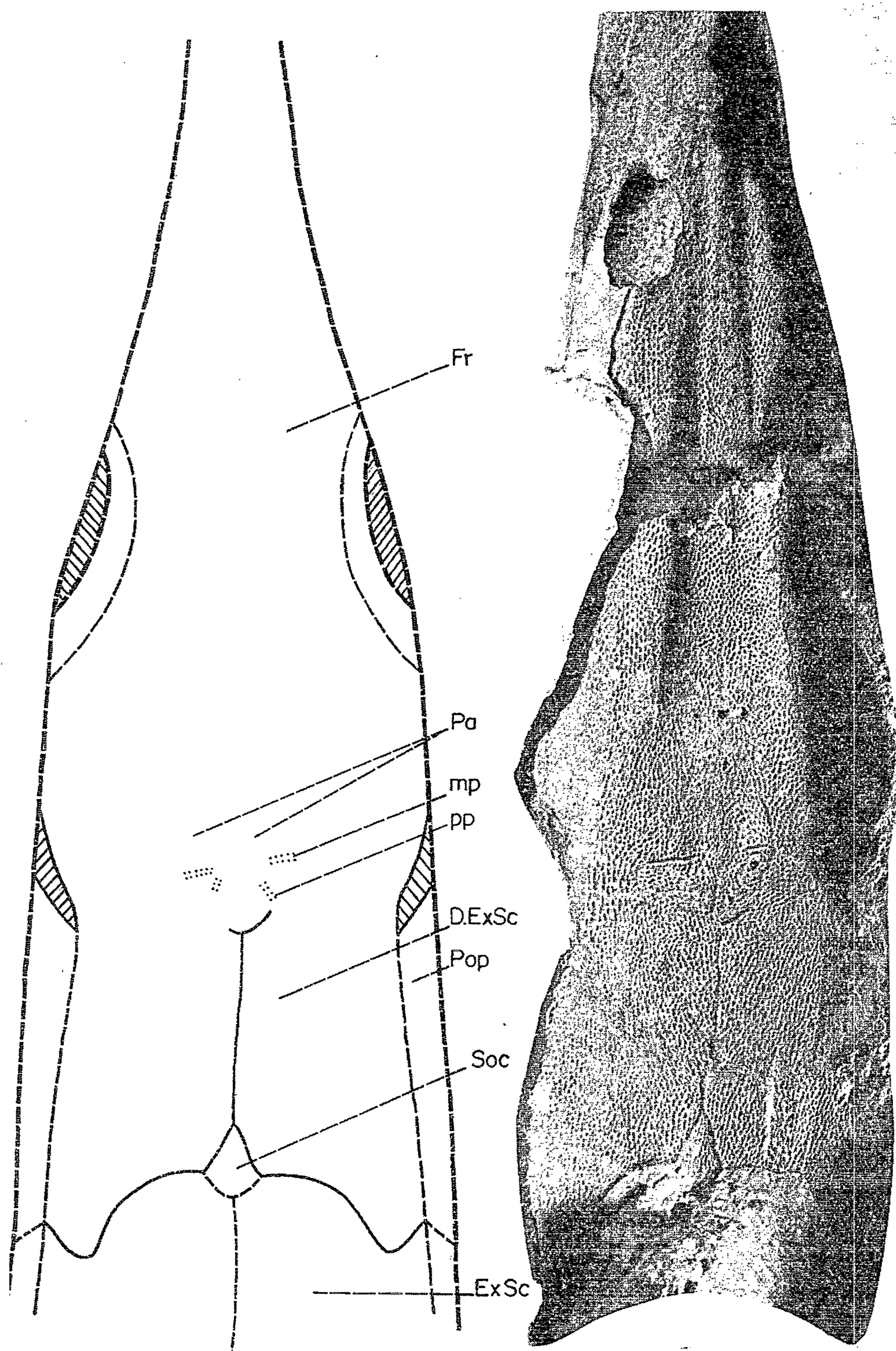
(7) P. E. DAMON et J. L. KULP, *Amer. Miner.*, 43, 1958, p. 433-459.

(*Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques, C. N. R. S., Nancy.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Sur l'existence d'un supraoccipital dermique chez un* Saurichthys *de l'Eotrias de Madagascar.* Note (*) de Mlle **Laurence Beltan**, présentée par M. Jean Piveteau.

Le dermocrâne d'un *Saurichthys* montre un petit supraoccipital entre les dermoptéroticoextrascapulaires. La présence de la partie dermique de cet os est exceptionnelle car en général chez les Actinoptérygiens primitifs le supraoccipital n'est pas individualisé et fait partie de la masse endocrânienne.

Dans un nodule du Nord-Ouest de Madagascar renfermant un Poisson Paléonisciforme, *Saurichthys madagascariensis* Piveteau, j'ai pu observer le dermocrâne en excellent état de conservation. Le toit crânien de ce genre malgache a été bien décrit par M. Lehman (1). Sur le spécimen en question très richement ornementé, on constate que les sutures sont estompées surtout dans les régions rostrale et moyenne. A l'arrière de la zone pariétale (*Pa*), reconnaissable à la présence des *pit lines* moyenne et postérieure (*mp*, *pp*), s'étendent les deux dermoptéroticoextrascapulaires (*D. Ex Sc*) [supratemporointertemporoextrascapulaires de M. Stensiö (2)] séparés par une suture médiane rectiligne très nette. Entre ceux-ci, dans leur partie postérieure, on observe un petit os triangulaire dermique ayant même ornementation, le supraoccipital (*Soc*). Chez les Paléonisciformes, le supraoccipital est la partie dorsale endosquelettique de l'arc occipital. Au cours de l'évolution, il y a non seulement une diminution de la massivité du crâne mais aussi une individualisation des différents os. Chez les Holostéens, le supraoccipital est rare. Il a été signalé par Mlle Rayner (3) chez *Aspidorhynchus* et *Pholidophorus* comme os neurocrânien invisible sur le toit crânien, au contraire de *Leptolepis* où il est d'ailleurs très petit. Dans les lignées téléostéennes, le supraoccipital est au contraire très développé et le revêtement dermique de cet os peut s'étendre très loin en direction rostrale comme chez *Chrysichthys* (4). Le développement de la partie dermique du supraoccipital est possible grâce à la réduction et à l'amincissement des os avoisinants chez les Téléostéens, tandis que chez les formes primitives cet os reste endocrânien. Il se peut que sur le spécimen observé le composant dermique du supraoccipital ait pu se développer par suite d'un retard dans la croissance de la partie médiocaudale des dermoptéroticoextrascapulaires : la partie dorsale de l'arc occipital s'est trouvé ainsi au contact du derme. C'est un fait exceptionnel d'observer un caractère évolué typiquement téléostéen chez une forme de l'Eotrias. Il montre que les coupures entre les différents groupes d'Actinoptérygiens sont artificielles.



Dermocrâne de *Saurichthys madagascariensis* (G × 3).
D. ExSc, dermoptéroticoextrascapulaire; *ExSr*, extrascapulaire; *Fr*, frontal;
Pa, pariétal; *Pop*, préopercule; *mp*, *pp*, pit lines moyenne et postérieure du pariétal.

Ce spécimen semble prouver de plus que le supraoccipital des Téléostéens (composants dermique et neurocrânien) est homologue à celui des Paléonisciformes exclusivement endosquelettique.

(*) Séance du 22 juillet 1963.
(1) *Kung. Svenska Vetenskapsakad. Handl.*, 4e série, 2, n° 6, 1952.
(2) *Kung. Svenska Vetenskapsakad. Hand.l*, 3e série, 2, n° 1, 1925.
(3) *Trans. Roy. Soc.*, London, série B, 233, n° 601, p. 287-345.
(4) W. K. GREGORY, *Amer. Phil. Soc.*, Philadelphia, Art. 2, 23, 1933.

SÉISMOLOGIE. — *Ondes séismiques enregistrées dans les monts du Forez.* Note (*) de M. **Guy Perrier**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les hodochrones des phases longitudinales définissent trois vitesses apparentes, respectivement de 6,0, 6,5 et 7,2 km/s. Les ondes transversales correspondantes sont également mises en évidence.

Un profil de réfraction a été réalisé dans les monts du Forez et les monts de la Madeleine, suivant une direction Sud-Nord. Les 12 stations d'enregistrement à trois composantes échelonnées entre $\Delta = 58$ et 113 km du point de tir étaient tenues par Mlle Demollière, MM. Aubrat, Baltenberger, Benzaquen, Choudhury, Mohammadioun, Perrier et Puntous ([1]).

Les enregistrements font apparaître trois arrivées successives pour chacune des phases, longitudinale P et transversale S.

Le tableau ci-dessous donne les vitesses apparentes des différentes phases observées ainsi que l'ordonnée à l'origine calculée en supposant l'hodochrone rectiligne :

Phase.	Vitesse apparente (km/s).	Ordonnée à l'origine (s).
P_1	5,97	0,36
P_2	6,52	2,46
P_3	7,22	4,57
S_1	3,47	0,58
S_2	3,80	4,0
S_3	4,29	8,26

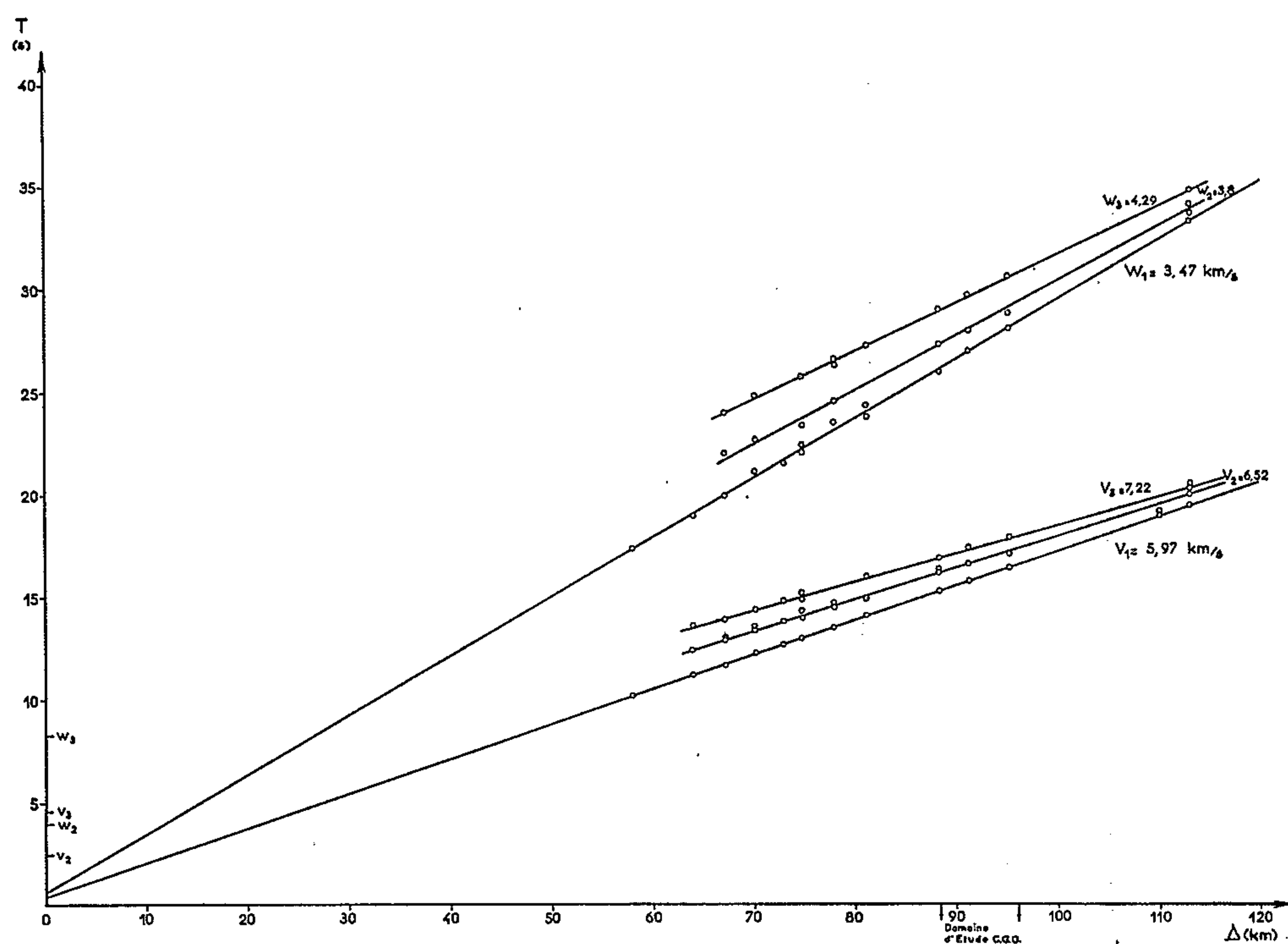
Seule la phase S_2 présente une corrélation incertaine.

Un profil inverse est en cours d'exécution à partir de tirs situés à la bordure occidentale du Morvan en vue de définir des vitesses vraies. Les enregistrements déjà obtenus présentent les mêmes phases longitudinales P_1, P_2, P_3 avec des vitesses apparentes voisines des précédentes.

En admettant en première approximation les valeurs trouvées ci-dessus comme vitesses vraies, l'hypothèse simple de milieux homogènes séparés par des surfaces de discontinuité planes et horizontales permet de situer ces discontinuités respectivement à des profondeurs de l'ordre de 3, 17 et 27 km.

Des valeurs plus exactes des vitesses et des profondeurs ne pourront être obtenues qu'au moyen du profil inverse, mais l'existence dans la

croûte terrestre de couches à grande vitesse étant très discutée, la mise en évidence des deux couches de vitesses voisines de 6,5 et de 7,2 km/s sous les massifs cristallins étudiés constitue déjà un résultat important.



Hodochrones T = $f(\Delta)$.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) Avec la collaboration du Bureau de Recherches géologiques et minières, du Centre d'Études géophysiques de Garchy, du Centre de Recherches sahariennes, de l'Office de la Recherche scientifique et technique d'outre-mer, du Commissariat à l'Énergie atomique, de la Compagnie générale de Géophysique.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

GÉOPHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Effet de relief sur le comportement du champ tellurique en région granitique. Effet de contact.* Note (*) de M. **Mohammad Fatemi**, transmise par M. Jean Coulomb.

En terrain granitique, le champ tellurique est moins intense sur les sommets que sur les pentes et moins intense sur les pentes que dans les parties creuses du relief. Cependant, par suite de l'altération des couches superficielles, l'effet de relief réellement observé s'avère beaucoup plus marqué que l'effet théoriquement calculé.

La composante longitudinale du champ tellurique suivant la dimension d'allongement du massif diffère peu sur le granite et le sédimentaire. Par contre, la composante transversale subit une discontinuité. Elle est beaucoup plus intense sur le granite que sur le sédimentaire.

Au cours d'expériences sur la circulation des courants telluriques dans le massif du Morvan, j'ai été amené à constater que les accidents de terrain influencent notablement le champ électrique observé à la surface du sol. En terrain plat, la différence de potentiel est proportionnelle à la longueur des lignes pour une région d'étendue limitée et de résistivité uniforme. Dans les zones accidentées, au contraire, le champ varie suivant la pente et l'amplitude des reliefs. Pour contrôler expérimentalement la réalité de ce phénomène, de nombreux essais ont été effectués au laboratoire comme sur le terrain. Il suffit de rapporter les résultats d'une seule série d'essais caractéristiques.

La figure 1 reproduit le profil d'une vallée aux flancs assez abrupts, creusée dans le microgranite. Les points tels que A, B, ... indiquent les emplacements des électrodes. Les trois lignes (AB = A′ B′ = A″ B″ = 50 m) sont posées suivant une direction N 17 gr. W, approximativement perpendiculaire à l'axe de la vallée. Les variations du champ tellurique sont d'abord enregistrées simultanément à l'aide des lignes A B et A′ B′, situées respectivement dans la vallée et le long d'une pente de 27,8 grades (*fig.* 2). Ensuite de la même façon, un essai est effectué sur les lignes AB du fond et A″B″ du sommet (*fig.* 3). Le dépouillement des enregistrements montre

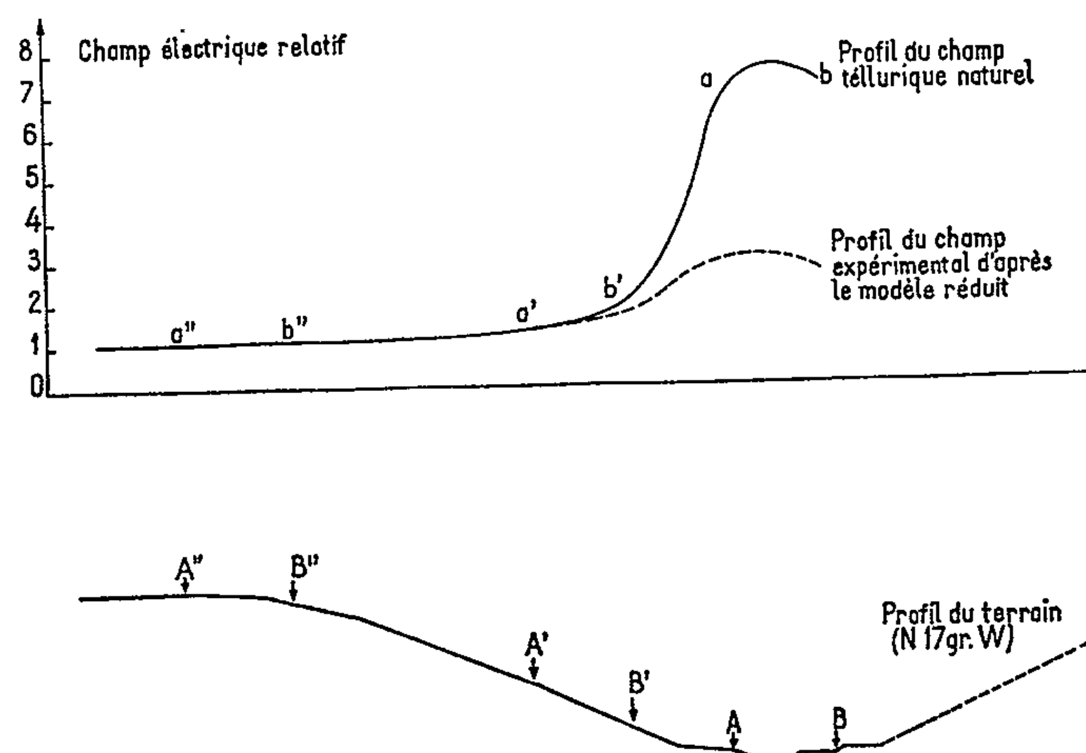


Fig. 1.

qu'au fond de la vallée le champ tellurique est en moyenne 5,3 fois plus intense que sur la pente de 27,8 grades et 7,3 fois plus fort qu'au sommet de la colline. Ce phénomène est général et ces rapports varient suivant l'angle de rupture de pente, la hauteur et l'importance du relief.

Pour toutes les régions où j'ai fait des observations de cet effet de relief, j'ai essayé de retrouver expérimentalement ce même phénomène sur un modèle du terrain à deux dimensions, après avoir vérifié au préa-

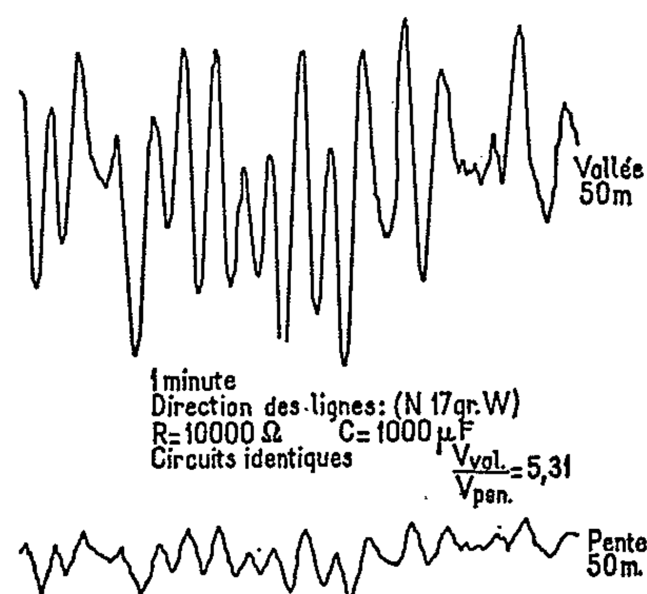


Fig. 2.

lable, sur des formes de relief se prêtant au calcul par représentation conforme, que la méthode du modèle réduit donnait bien des résultats corrects. L'ensemble de ces expériences montre bien qu'au fond d'une dépression, en comparaison des côtés voisins, la valeur relative de la densité de courant est toujours plus grande que sa valeur correspondante

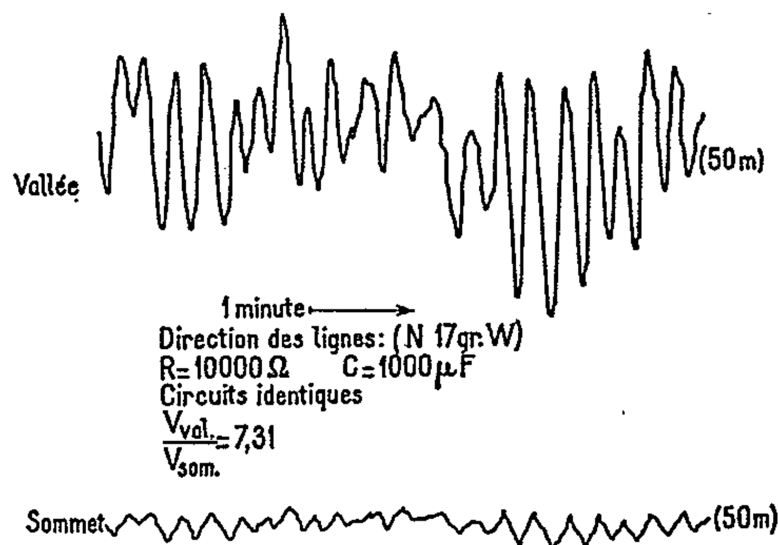


Fig. 3.

sur le modèle réduit. Autrement dit, dans un massif granitique, la différence réelle du champ tellurique entre les vallées, les pentes et les sommets, est beaucoup plus grande que la différence théorique due au seul effet de la topographie (*fig.* 1).

Pour augmenter la valeur du champ expérimental dans une dépression du modèle, par rapport aux reliefs voisins, je me suis trouvé conduit à limiter le modèle vers le bas, au lieu de supposer avoir affaire à un sous-sol illimité en profondeur.

....

Afin que le champ électrique sur le bord supérieur du modèle qui figure la surface du sol, soit proportionnel en tous points au champ tellurique correspondant, il faut ajuster convenablement la forme du bord inférieur. C'est ainsi qu'a été réalisé par approximations successives pour la station de Moux, un modèle réduit sur lequel les valeurs du champ sont exactement proportionnelles aux valeurs correspondantes telluriques. Dans ce cas, la forme du modèle montre le faisceau hypothétique des lignes de

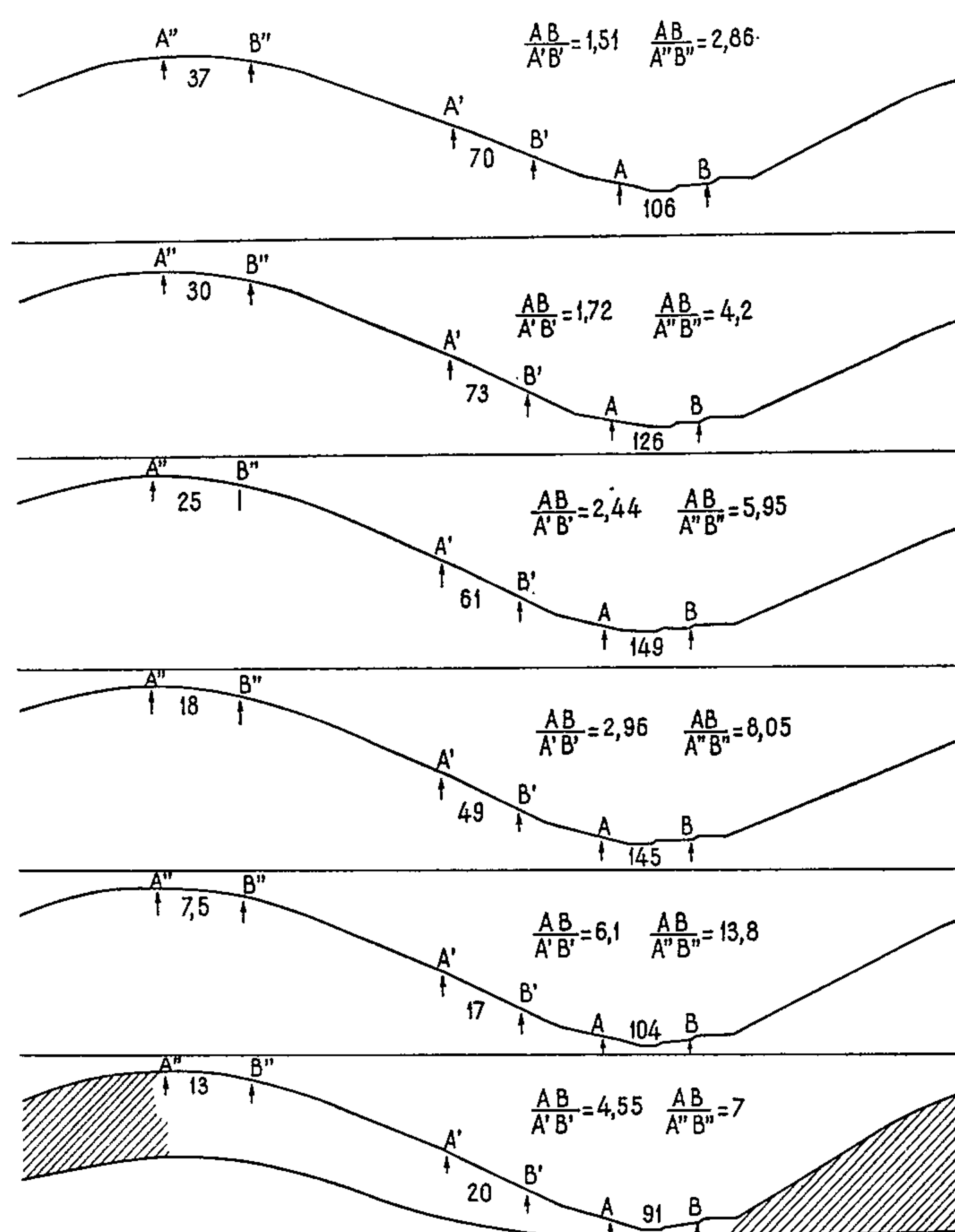


Fig. 4.

courant naturel circulant en cette station suivant la direction du profil donné (*fig.* 4). Cela revient à dire que dans un massif granitique la plus grande partie du courant s'écoule dans une mince couche superficielle altérée, imbibée d'eau et plus conductrice que la roche sous-jacente.

J'ai vérifié, en outre, le comportement du champ tellurique au voisinage de la surface de séparation d'un bassin sédimentaire et d'un massif granitique. C'est dans cette intention que j'ai fait deux expériences, l'une sur la faille occidentale du Morvan, parallèle à la longueur du massif et l'autre sur une faille approximativement perpendiculaire. Les résultats obtenus confirment les prévisions théoriques.

Dans le premier essai, deux lignes de 250 m ont été disposées de part et d'autre de la faille suivant une direction perpendiculaire au contact. Les enregistrements simultanés des variations telluriques (*fig.* 5) montrent que le champ observé sur le granite est toujours beaucoup plus intense que sur le sédimentaire bien que leurs rapports soient très différents et qu'ils varient d'un minimum de 6,7 jusqu'à un maximum de 12,8.

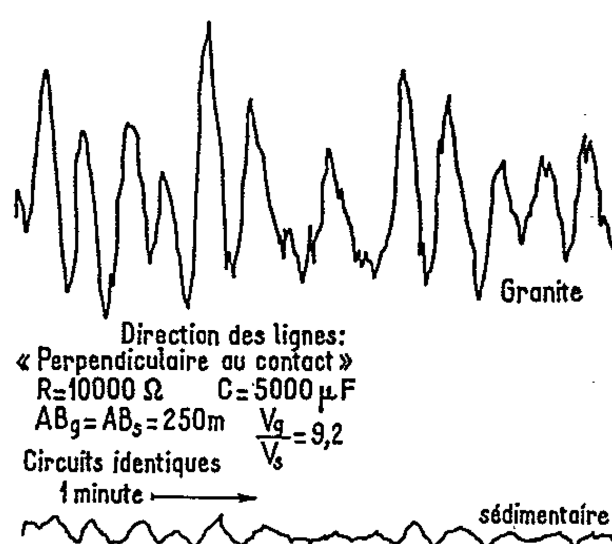


Fig. 5.

Quant au dernier essai, réalisé de la même manière, la direction des lignes étant parallèle à la longueur du massif, le rapport des variations correspondantes du champ est en moyenne 1,34. Ce résultat signifie que la composante du champ tellurique suivant la plus grande dimension du massif diffère peu sur le granite et le sédimentaire. Dans le cas d'un contact parallèle, au contraire, le champ varie très brusquement des deux côtés de la faille.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

AÉRONOMIE. — *Sur l'émergence des sifflements radioélectriques hors de l'ionosphère.* Note (*) de MM. **Jean Delloue** et **Michel Garnier**, présentée par M. Jean Coulomb.

La forme du front d'onde de certains sifflements radioélectriques purs peut s'interpréter en admettant que l'énergie électromagnétique émerge de l'ionosphère au niveau de la région D dans une zone de faible étendue assimilable à une source ponctuelle. Ce résultat suggère que, dans certains cas, le guidage par colonnes d'ionisation s'étend à toute l'épaisseur de l'ionosphère conventionnelle.

Au cours d'expériences destinées à déterminer les directions d'arrivée des sifflements radioélectriques au moyen de deux bases perpendiculaires, des résultats incompatibles avec l'hypothèse simple de la planéité du front d'onde du phénomène ont été obtenus.

La méthode utilisée [(1), (2), (3)] est fondée sur la mesure des temps de transit de l'onde électromagnétique le long de deux bases perpendiculaires constituées chacune par deux aériens identiques séparés par une distance d. Si la normale à l'onde supposée plane fait un angle ε avec l'une des bases, le temps de transit correspondant est

$$\Delta t = \frac{d}{c} \cos \varepsilon$$

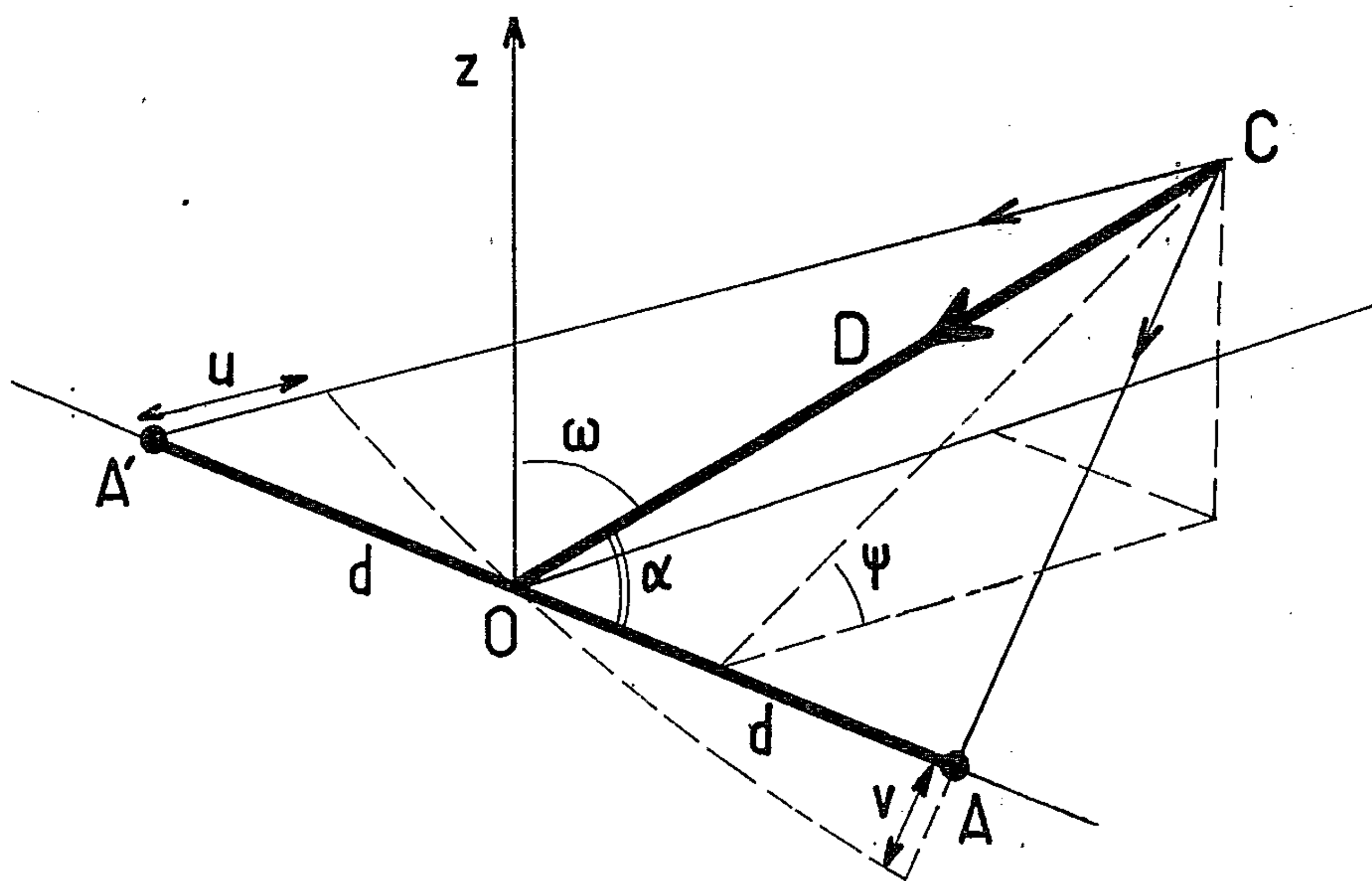
et il doit être évidemment inférieur à $\Delta t_0 = d/c$, temps mis par la lumière à parcourir la base.

On a cependant assez fréquemment observé des temps de transit ne satisfaisant pas à cette condition. Des vérifications poussées ont montré que l'équipement n'est pas en cause. Au cours de ces contrôles, on a pu mettre en évidence à certains moments l'apparition au niveau du sol de motifs d'interférences complexes vraisemblablement produits par des irrégularités de la basse ionosphère (4). Les mesures de directions d'arrivée effectuées dans ces conditions ne sont pas utilisables. On en est averti par la non-identité des signaux fournis par deux cadres voisins parallèles.

Mais des temps de transit trop grands ont été observés dans des circonstances où les anomalies précédentes ne se manifestaient pas et l'on peut les interpréter en admettant un front d'onde convexe. Pour confirmer et préciser cette hypothèse, le réseau à deux bases a été complété par deux nouvelles bases adjacentes et colinéaires aux précédentes. On dispose ainsi de deux paires de bases alignées mais non coïncidentes et l'on peut, en comparant les temps de transit observés sur les deux bases de chaque paire, vérifier si l'hypothèse de l'onde plane est valable, ou, dans le cas contraire, obtenir une indication sur la forme du front d'onde.

La différence observée entre les temps de transit relatifs à deux bases alignées indique toujours une convexité tournée vers le sol. L'interprétation la plus simple consiste à prendre comme modèle de front d'onde

une sphère dont le centre est au-dessus du sol, à une hauteur qu'il est intéressant de calculer. Comme cette différence est toujours petite et au plus de l'ordre de 10 fois l'erreur de mesure, on ne doit pas attendre une grande précision sur les hauteurs ainsi déterminées et les résultats les plus valables seront obtenus pour des différences de temps de transit aussi grandes que possible. Des considérations géométriques simples montrent que ceci se produit quand le centre de la sphère est situé au voisinage du plan médiateur de la paire de bases considérée.



On appelle u la différence algébrique de parcours entre le centre de la sphère et les deux extrémités de l'une des bases et v la quantité analogue relative à l'autre base : ces quantités sont petites devant la longueur des bases d. Soit D la distance du centre C de la sphère au point commun aux deux bases et α l'angle des bases avec la direction dans laquelle se trouve C. On trouve aisément dans l'approximation précédente

$$D = \frac{d^2}{|u+v|}, \qquad \cos\alpha = \frac{u-v}{2d}.$$

Pour achever de déterminer le centre C de la sphère, il suffit de calculer l'angle ψ que fait avec le plan horizontal le plan contenant C et les bases. Il est nécessaire pour cela d'introduire le temps de transit y/c de l'onde, relatif à une base perpendiculaire aux précédentes et qu'on supposera de même longueur. On a

$$\cos\psi = \frac{y}{d\sin\alpha},$$

et la hauteur H du centre de la sphère au-dessus du sol est alors

$$H = D\sin\alpha\sin\psi.$$

Du point de vue expérimental, les erreurs de mesure se traduisent par une erreur absolue constante δ sur u, v et y qui provient de l'imprécision sur la lecture des temps de transit. Il en résulte une erreur relative sur H :

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\delta}{\sin^2\psi}\left[\frac{\cos\alpha}{\sin^2\alpha}\frac{1}{d} + \cos^2\psi\frac{1}{y}\right].$$

Comme α et ψ sont voisins de 90° dans les conditions de validité de l'interprétation, on peut négliger les deux derniers termes et écrire

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{\Delta D}{D} = \frac{2\delta}{|u+v|} = 2\delta\frac{1}{\cos\omega}\left(\frac{H}{d}\right)^2,$$

en appelant ω l'angle de la direction d'arrivée moyenne avec la verticale :

$$\cos\omega = \sin\alpha\sin\psi.$$

Pour deux bases alignées de 15 km de long, on n'observe pas de valeurs de $|u+v|$ supérieures à 3 km : l'erreur relative minimale possible est donc $\Delta H/H = 0{,}2$ et elle est assez élevée.

Le tableau ci-dessous donne les hauteurs H calculées pour des sifflements purs convexes observés au cours de deux nuits (19 février 1963 et 19 mars 1963), et rangées par valeurs croissantes. L'angle de la direction d'arrivée moyenne ω est également indiqué. On voit que c'est la variation de H qui a la plus grande incidence sur ΔH sauf pour le premier exemple où ω est suffisamment grand pour augmenter considérablement l'erreur.

Hauteur H (km).......	60	67	69	73	75	75	86	90	90	106
Erreur ΔH (km).......	24	13	13	13	15	24	26	27	32	34
Angle ω (degrés).......	66	24	24	13	6	51	46	29	47	32

L'examen de ce tableau montre que les plages de hauteurs ainsi déterminées ont en commun la région 60-85 km. Ces observations suggèrent donc l' « illumination » par chacun de ces sifflements d'une zone de dimensions restreintes au niveau de la limite inférieure des couches ionosphériques (région D), accompagnée d'un rayonnement sphérique dans l'espace libre inférieur provenant de cette source quasi ponctuelle. La faible étendue de la zone illuminée indique qu'un guidage très efficace a continué à agir pendant la traversée des couches ionosphériques conventionnelles et l'on peut penser qu'il est causé par des extensions à travers toute l'épaisseur de l'ionosphère des inhomogénéités de densité électronique en « colonnes » ou en « coquilles » généralement invoquées pour expliquer les sifflements purs.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) J. Delloue, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 797.

(2) J. Delloue, *Contribution à l'étude de la propagation des atmosphériques siffleurs. Application à la connaissance de la très haute atmosphère* (*Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 18 juin 1957).

(3) M. Garnier, *Étude des directions d'arrivée des atmosphériques siffleurs* (*Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1959).

(4) J. Delloue et M. Garnier, *Proceedings of the Seventh Ionospheric Research Committee Meeting*, Avionics Panel, A.G.A.R.D., Munich, 17 septembre 1962.

(*Laboratoire de Physique de l'Exosphèse*
Faculté des Sciences de l'Université de Paris).

MYCOLOGIE. — *Obtention de la forme parfaite* Hypomyces *dans des cultures de l'hyphomycète fungicole* Didymocladium ternatum *(Bon.) Sacc.* Note (*) de Mmes **Jacqueline Nicot** et **Agnès Parguey**, présentée par M. Roger Heim.

A côté de leur forme parfaite *Hypocrea* ou *Hypomyces*, les Hypocréales parasites de Champignons supérieurs présentent habituellement une ou plusieurs formes de reproduction imparfaite, à propos desquelles règne une certaine confusion. L'imprécision des données relatives aux formes conidiennes des *Hypomyces*, en particulier, tient à plusieurs causes.

D'une part, les genres d'Hyphomycètes qui, dans la nature, accompagnent ces Hypocréales sont multiples, et plusieurs champignons inférieurs peuvent se rattacher à une même espèce ascosporée. Tubaki ([1]) associe ainsi aux *Hypomyces* des formes *Chalara, Dactylium, Diplocladium, Mycogone, Sepedonium, Verticillium.* En culture, c'est toujours la forme conidienne qui prédomine, et l'obtention de fructifications parfaites est exceptionnelle.

D'autre part, un même champignon peut être parasité simultanément ou successivement par plusieurs espèces fungicoles qui n'ont d'autre lien que leur substrat commun; là encore, les cultures sont peu probantes, car bien souvent l'*Hypomyces* parasite n'a pas atteint sa maturité, et l'isolement monospore n'est pas réalisable.

Enfin, la nomenclature des Hyphomycètes fungicoles est elle-même confuse : le type *Diplocladium* ne diffère des *Verticillium* que par le cloisonnement de ses conidies bicellulaires; les *Dactylium*, avec un même type d'appareil conidien, ont des spores pluriseptées, mais occasionnellement aussi uniseptées; le *Didymocladium ternatum*, qu'on trouve également sur divers Polypores, se distingue des types précédents par la disposition en chaînes de ses conidies bicellulaires. Récemment Hughes ([2]), sur la foi des illustrations de Bonorden, a mis en synonymie les genres *Diplocladium* Bon. et *Didymocladium* Sacc. avec le *Cladobotryum* Nees; cette mesure, qui offre l'avantage de regrouper des espèces morphologiquement comparables, nous invite toutefois à préciser les caractères de ces moisissures et à réviser éventuellement certaines identifications

C'est ainsi que l'identité de la forme conidienne de l'*Hypomyces aurantius* (Pers. ex Fr.) Tul. peut paraître douteuse. En effet, à la suite de Fuckel et de Saccardo, les auteurs citent généralement *Diplocladium minus* Bon. comme stade imparfait de cette Hypocréale, et c'est sous cette dénomination que Vincens ([3]) le décrit et le figure. Mais Saccardo (*Sylloge,* II, p. 470) n'est pas aussi affirmatif, et indique seulement « *D. minus* v. sp. *affinis* ». Ferraris (*Flora Ital. Crypt.*) donne *D. minus* comme la forme conidienne d'*H. lateritius*, ainsi que le fait plus récem-

ment Tubaki ([4]); celui-ci, par contre, introduit pour la première fois dans le cycle d'*H. aurantius* le *Didymocladium* (sub. nom. *Diplocladium*) *ternatum* (Sacc.) Bon.

La morphologie de cette dernière espèce est bien caractéristique, et son identification n'offre aucune ambiguïté. Nous l'avons plusieurs fois observée sur divers Polypores et Agaricales pourrissants, et nous la maintenons en cultures pures. Dans quelques cas l'évolution de cette forme conidienne, soit sur son hôte naturel, soit sur milieux gélosés, s'est poursuivie jusqu'à l'obtention de la forme parfaite ascosporée. L'étude et l'identification de cette forme ascosporée nous met en mesure de préciser le cycle de cette moisissure fungicole et, confirmant ainsi l'assertion de Tubaki, d'établir sa relation avec l'Hypocréale *Hypomyces aurantius.*

Didymocladium ternatum sur le substrat naturel et en culture. — Au cours des récentes années (1959-1962), nous avons récolté *Didymocladium ternatum* sur plusieurs espèces de Polyporacées : *Polyporus giganteus, Melanopus squamosus, M. picipes*, et sur des Agaricales : *Pholiota destruens, Tricholoma cartilagineum.* La moisissure recouvre l'hôte d'un mycélium discret, aranéeux, hyalin, qui fructifie irrégulièrement en petites touffes conidiennes d'aspect crayeux, d'un blanc mat ou légèrement crémeux; sur les espèces pérennantes, la sporogenèse se poursuit progressivement, jusqu'à recouvrir entièrement les pores du champignon d'un revêtement dense, finement floconneux. Sur deux exemplaires de Polypores (*P. giganteus* et *M. squamosus*) conservés pendant plusieurs mois au Laboratoire se sont différenciés tardivement, dans les replis du chapeau, des plages plus compactes, de consistance charnue, de couleur jaune orangé ([5]); leur évolution n'a pas dépassé le stade d'un stroma lâche, plectenchymateux, formé par l'enchevêtrement d'hyphes peu différenciées, bourrées d'inclusions lipidiques.

Ensemencée sur divers milieux gélosés, la moisissure forme un mycélium rayonnant d'aspect soyeux, hyalin, qui laisse diffuser dans le milieu un pigment jaune clair. La sporulation se manifeste sur le pourtour des boîtes de Petri ou au sommet des tubes, au contact du verre, alors que les chlamydospores sont plus abondantes vers le centre. Les caractères microscopiques et biométriques de la moisissure (*fig.* 1 et 2) sont conformes à la description que donne Tubaki du *Didymocladium ternatum*, d'après des isolements du Japon. Ils s'appliqueraient également, il faut le noter, à la forme conidienne de l'*Hypomyces aurantius* telle que la décrit Vincens sous le nom de *Diplocladium minus*, avec cette différence que Vincens n'observe pas la disposition des spores en chaînes caractéristique du genre *Didymocladium.*

La forme parfaite Hypomyces. — Elle est apparue dans des cultures âgées, sur milieu à l'extrait de malt gélosé, de deux des souches de *Didymocladium ternatum* : l'une isolée d'un *Melanopus picipes* récolté

à Bellême (Orne), l'autre de *Tricholoma cartilagineum* (région parisienne, octobre 1962). Après trois ou quatre mois, le mycélium prend au contact du tube, dans la partie supérieure desséchée, une teinte ocre rosé et une texture plus serrée; sur la zone ainsi différenciée, comparable aux plages colorées observées sur l'hôte, sont apparues occasionnellement de fines ponctuations rouge orangé, où l'on reconnaît à l'observation microscopique des périthèces mûrs d'un *Hypomyces.* L'examen des coupes pratiquées dans ce matériel, après fixation et inclusion dans la paraffine, a permis d'en préciser les caractères (*fig.* 3 à 5) :

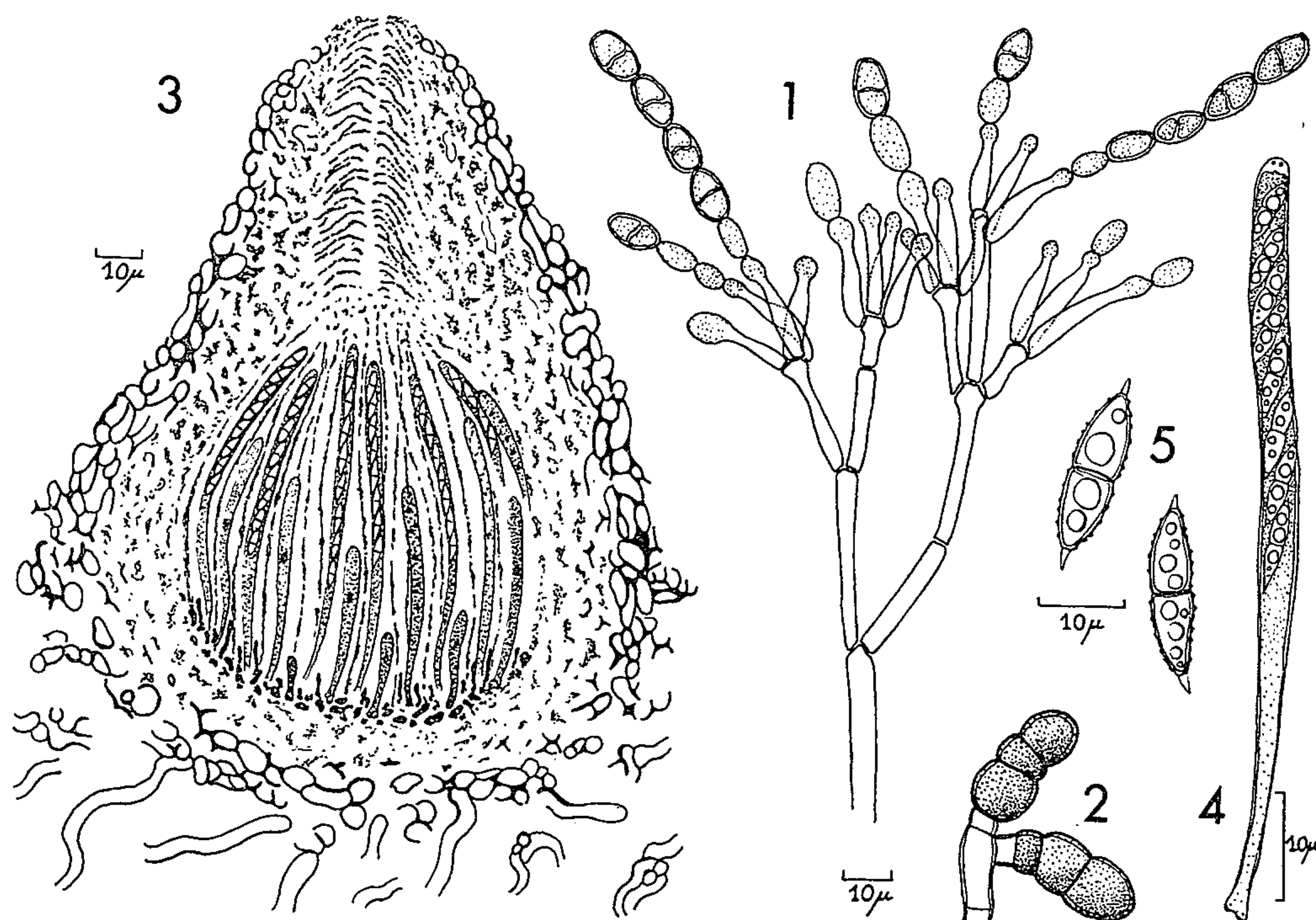


Fig. 1 à 5.

Didymocladium ternatum. 1, appareil conidien; 2, chlamydospores. *Hypomyces aurantius.* 3, coupe dans un périthèce; 4, détail d'un asque; 5, ascospores. (Cultures sur extrait de malt à 2 %, gélosé.)

Périthèces différenciés à partir de pelotons mycéliens sur un pseudostroma lâche, formé de filaments enchevêtrés, jaune orangé; périthèces superficiels, libres, dispersés sur le stroma, de 120-150 μ de diamètre, à paroi ocre orangé, à col subconique garni intérieurement de paraphyses.

Paroi du périthèce double : paroi externe formée de plusieurs couches de cellules arrondies, serrées, à paroi pigmentée; paroi interne parenchymateuse lâche, à cellules peu distinctes.

Asques groupés sur le plancher de la cavité périthéciale, entremêlés de pseudo-paraphyses; asques cylindracés, de $90 \times 3,5\text{-}4$ μ, à paroi mince, pourvus d'un anneau apical chitinoïde.

Ascospores unisériées, subhyalines, à paroi légèrement échinulée, fusoïdes, pourvues à chaque extrémité d'un court appendice conique, $14\text{-}16 \times 3$ μ, bicellulaires à maturité.

Malgré la taille un peu faible de tous les éléments (et qu'on pourrait attribuer aux conditions de culture), nous croyons pouvoir identifier cette Hypocréale à l'*Hypomyces aurantius* (Pers. ex Fr.) Tul., espèce polyphage signalée par divers auteurs aussi bien sur Agarics que sur Polypores. Ses caractères morphologiques et la structure de ses périthèces sont en tous points conformes aux observations de Vincens. A la différence de cet auteur, qui observe conjointement le stade conidien et le stade parfait du champignon sur son substrat naturel, c'est à partir des cultures de la forme conidienne récoltée sur l'hôte que nous avons obtenu des périthèces. Si l'identité des formes imparfaites décrites par Vincens et par nous-mêmes n'est pas assurée, nos observations autorisent toutefois à considérer *Didymocladium ternatum* (Sacc.) Bon. comme une des formes conidiennes, sinon la seule, d'*Hypomyces aurantius* (Pers. ex Fr.) Tul.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) K. TUBAKI, *J. Hattori Bot. Lab.*, 20, 1958, p. 142.
(2) S. J. HUGUES, *Canad. J. Bot.*, 36, 1958, p. 727.
(3) F. VINCENS, *Thèse Sciences*, Paris, 1917.
(4) K. TUBAKI, *Nagaoa*, 5, 1955, p. 11.
(5) J. NICOT, *Rev. de Mycol.*, 27, 1962, p. 87.

(*Laboratoire de Cryptogamie du Muséum et Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, Paris.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Premières observations sur l'infrastructure et sur l'évolution des cellules des jeunes ébauches foliaires embryonnaires du* Tropæolum majus *L. : cytologie de la déshydratation de maturation.* Note (*) de Mme **Arlette Nougarède**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au cours de la déshydratation de la graine qui précède la phase de vie ralentie, les cellules des jeunes ébauches foliaires s'appauvrissent en ribonucléoprotéides cytoplasmiques et le rapport nucléo-plasmique décroît. Les modifications du hyaloplasme et des autres constituants cellulaires sont décrites, ainsi que l'évolution infrastructurale des grains d'aleurone.

La graine exalbuminée du *Tropæolum majus* contient un embryon droit. Durant l'embryogenèse, avant la déshydratation de maturation, le méristème caulinaire construit deux jeunes ébauches foliaires et un primordium. Ces organes, comme l'ensemble de l'embryon, se chargent de réserves en se déshydratant, puis passent à l'état de vie ralentie.

Nous avons examiné l'aspect cytologique des cellules des jeunes ébauches foliaires embryonnaires et nous avons suivi leur évolution lors de la déshydratation de maturation. Les fixations ont été effectuées au tétroxyde d'osmium ou au permanganate de potassium; le matériel a été inclus dans de l'araldite.

A la fin de l'embryogenèse, les cellules des jeunes ébauches foliaires (*fig.* 1) sont méristématiques. Leur volumineux noyau montre un nucléole qui peut atteindre 2 μ (*fig.* 1, *nu*). Près des mitochondries, peu structurées (*fig.* 1, *m*), on reconnaît d'abondants proplastes, *p*. Les dictyosomes, très courts (*fig.* 1, *d*) sont tout au plus constitués de cinq à six saccules empilés; ils distribuent, dans le cytoplasme, quelques petites vésicules denses. Le réticulum endoplasmique « rough » est assez abondant (*fig.* 1, *re*); les vacuoles, nombreuses, de diamètres divers (*fig.* 1, *v*), bordées d'une fine paroi osmiophile, renferment une trame protéique lâche (*fig.* 1, *tp*). Le cytoplasme fondamental est alors riche en ribosomes (*fig.* 2) et la trame fibrillaire qui porte ces éléments est difficilement discernable.

Peu après, tandis que la déshydratation commence, le cytoplasme fondamental s'appauvrit en grains ribonucléoprotéiques et une trame flexueuse de faible densité (*fig.* 3, *t*) apparaît avec netteté, aux lieux dépourvus de grains; les proplastes évoluent en plastes amylifères (*fig.* 3, *pa*). A certains niveaux, les doubles lamelles ergastoplasmiques de type « rough », irrégulièrement pourvues de grains se gonflent et se séparent en chapelets de vésicules irrégulières, plus ou moins bordées de ribosomes (*fig.* 4 et 5, *ve*). L'appareil vacuolaire évolue en éléments arrondis, toujours bordés d'une fine membrane simple (*fig.* 6 et 7, *v*) et renfermant bientôt un ou plusieurs globules osmiophiles, sphériques et denses, généralement situés au voisinage de la paroi vacuolaire. Ces inclusions intravacuolaires sont des

globoïdes (*fig.* 6 et 7, *g*) qui se déposent dans les vacuoles *v*, conformément aux observations autrefois effectuées en cytologie classique.

A ce stade (*fig.* 7) les mitochondries, *m*, les plastes amylifères, *pa*, quelques travées ergastoplasmiques, *re*, les dictyosomes, *d* et la membrane nucléaire *mn* conservent encore leurs aspects caractéristiques; cependant, les diamètres nucléaire et nucléolaire ont fortement décru, tandis que l'espace occupé par l'appareil vacuolaire *v* a augmenté. Le hyaloplasme, appauvri en ribosomes (*fig.* 8), montre une trame fondamentale réticulée, *t*, dont les fibrilles hélicoïdales, de 30 à 40 Å de diamètre, portent, par endroits seulement (*fig.* 8, flèches), des grains ribonucléoprotéiques qui les épaississent. Aux lieux les moins pourvus de grains, on voit apparaître, à même le hyaloplasme, des éléments arrondis, ovoïdes ou en croissant, contenant un matériel faiblement dense aux électrons après fixation osmique (*fig.* 8 et 9, *vo*). Ces vésicules nouvelles, *vo*, de 0,2 μ de diamètre, se discriminent facilement de celles issues du réticulum endoplasmique, *ve*, par leur paroi plus fine et lisse. Ces formations, souvent éparses, deviennent particulièrement nombreuses le long des membranes cellulaires, puis des membranes vacuolaires où elles se rangent en une assise régulière (*fig.* 6). Tandis que la déshydratation se poursuit, le nombre de ces vésicules augmente.

Au cours de la déshydratation, les fixations au permanganate de potassium ne conservent qu'exceptionnellement la très fine paroi vacuolaire et laissent supposer qu'un dépôt de matériel dense (*fig.* 10, *g*) se réalise

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 à 9. — Fixation au tétroxyde d'osmium.
Coupes « colorées » au permanganate de potassium.
Fig. 10 et 11. — Fixation au permanganate de potassium.

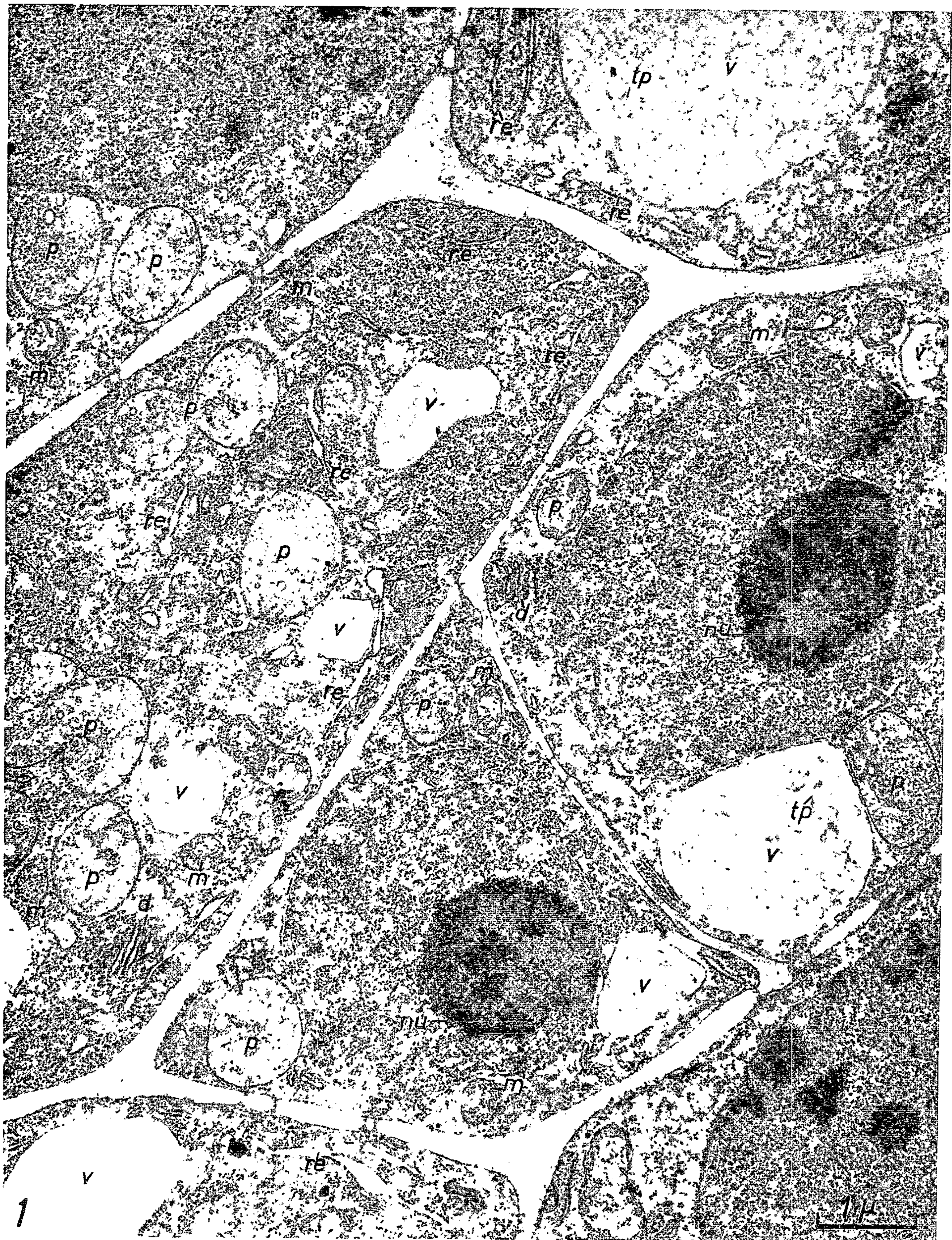
Fig. 1. — Cellules d'une jeune ébauche foliaire avant la déshydratation de maturation; aspect méristématique. *d*, dictyosomes; *m*, mitochondries; *nu*, nucléoles; *p*, proplastes; *re*, réticulum endoplasmique de forme « rough »; *tp*, trame protéique des vacuoles, *v*. (G × 17 000.)

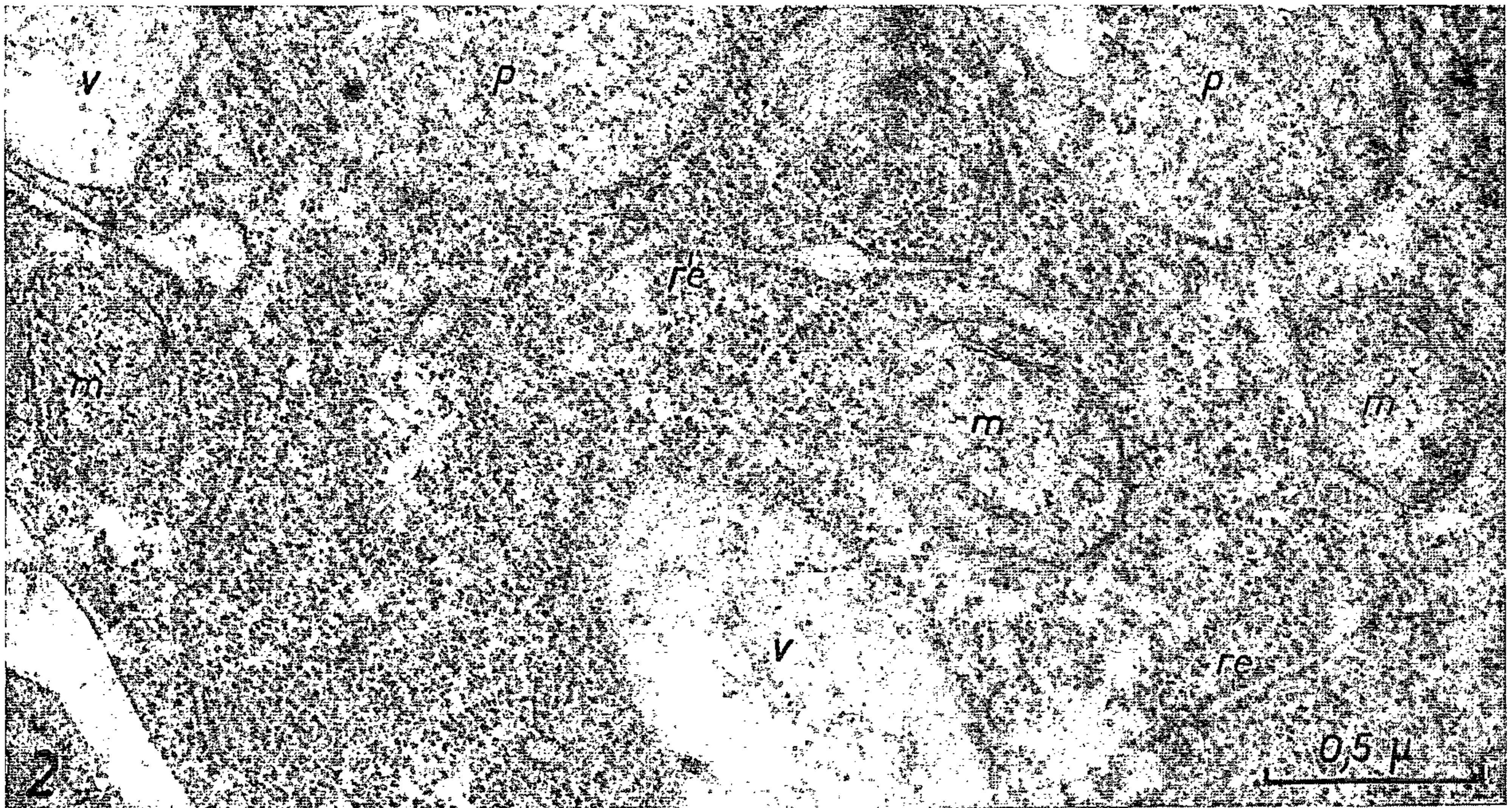
Fig. 2. — Aire cytoplasmique d'une cellule de jeune ébauche foliaire embryonnaire montrant l'abondance des ribosomes avant la déshydratation. *m*, profils mitochondriaux; *p*, proplastes; *re*, réticulum endoplasmique; *v*, vacuole. (G × 47 000.)

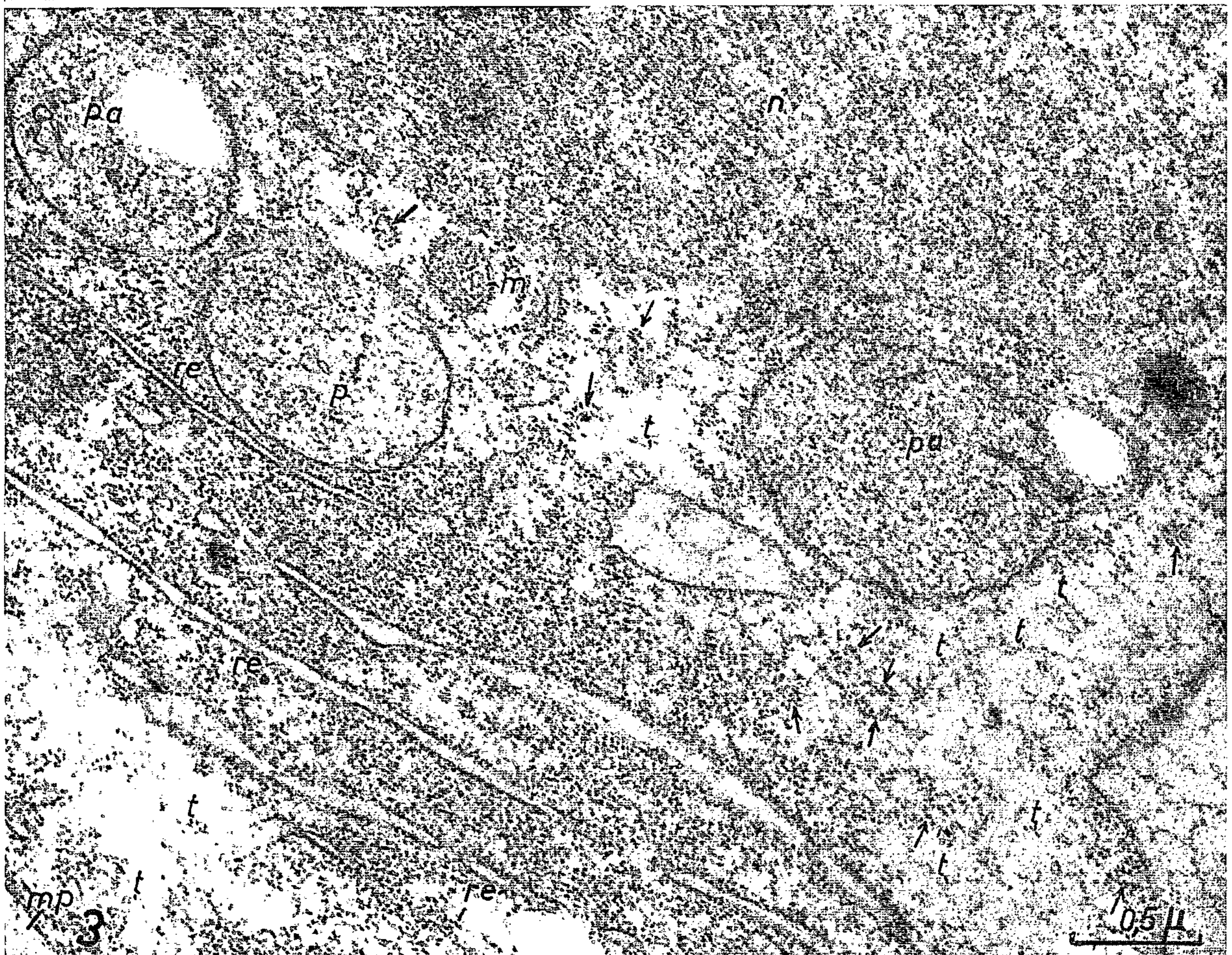
Fig. 3. — Début de la déshydratation. Aire cytoplasmique comprise entre le noyau *n* et la membrane pectocellulosique, *mp*. Raréfaction des grains ribonucléoprotéiques (flèches) fixés sur la trame hyaloplasmique, *t*; *m*, mitochondries; *pa*, plastes amylifères; *re*, réticulum endoplasmique « rough ». (G × 34 000.)

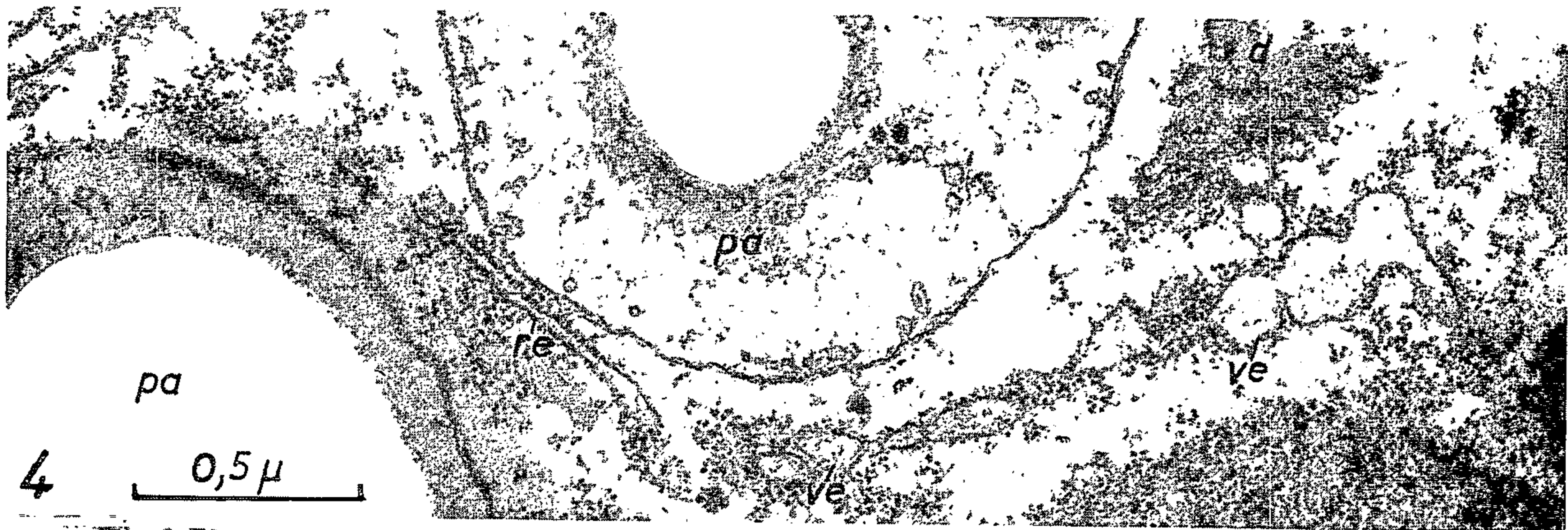
Fig. 4 et 5. — Aires cytoplasmiques montrant l'évolution du réticulum endoplasmique « rough », *re* en chapelets de petites vésicules, *ve*, irrégulièrement bordées de grains ribonucléoprotéiques. *d*, dictyosomes; *m*, mitochondries; *pa*, plastes amylifères. (Fig. 4 : G × 47 000; Fig. 5 : G × 21 250.)

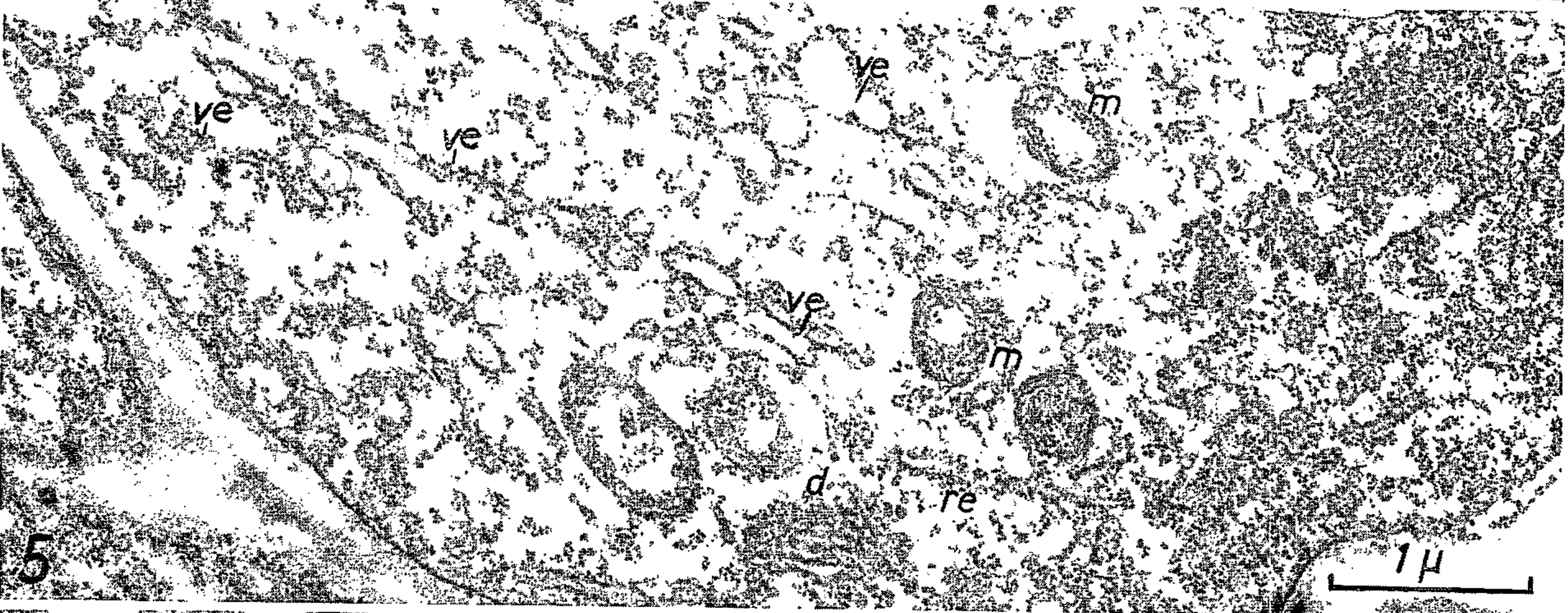
Fig. 6. — Aspect des globoïdes, *g*, récemment formés à l'intérieur des vacuoles *v*; remarquer la trame vacuolaire protéique *tp* et l'individualisation, à l'extérieur du tonoplaste, de vésicules osmiophiles, *vo*. (G × 47 000.)


tp
v
re
re
p
p
m
re
m
re
v
p
re
p
re
p
v
d
nu
re
m
p
p
v
tp
v
p
m
d
m
v
nu
p
m
v
re
1
1 µ

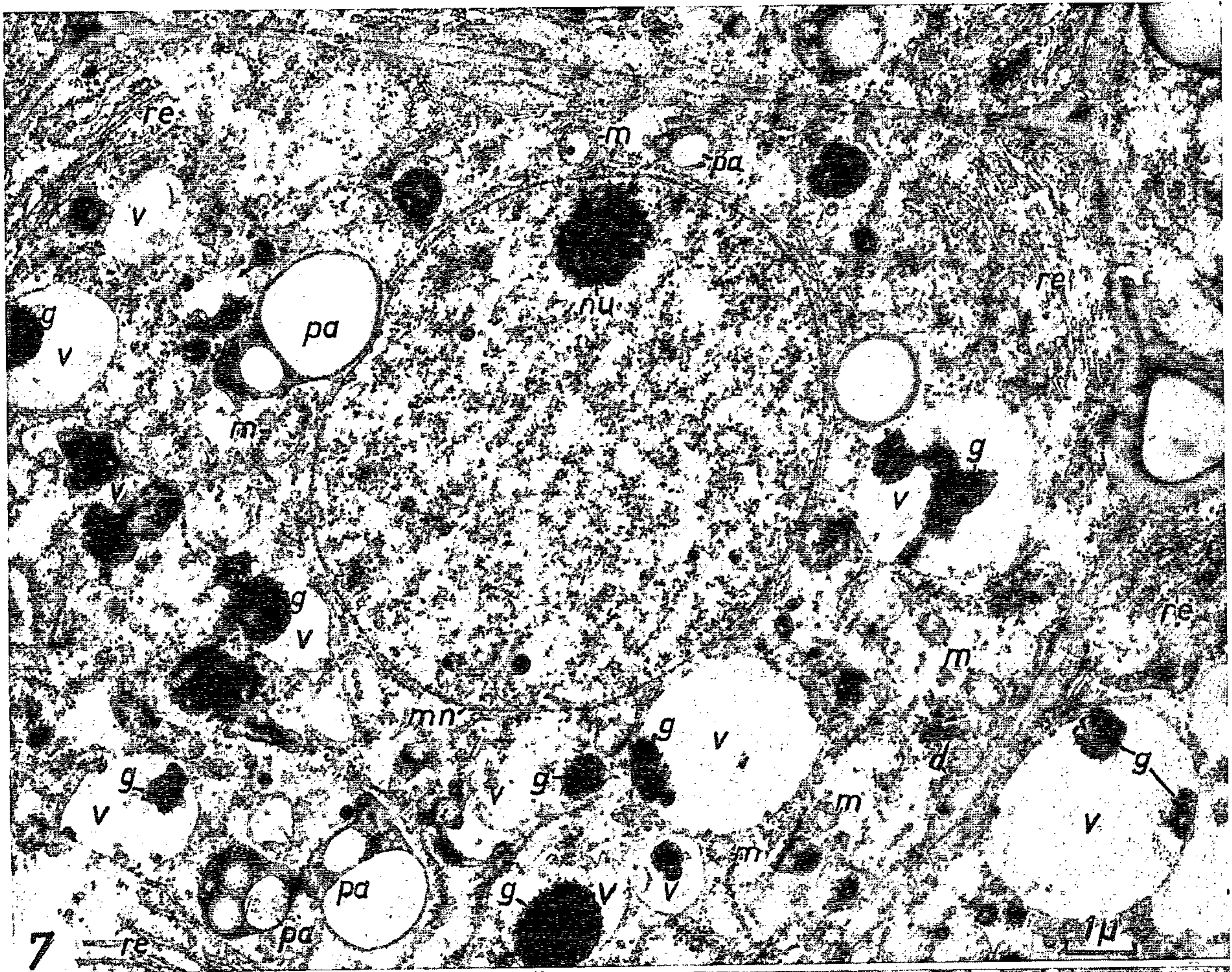

v
p
p
re
m
m
m
v
re
0,5 μ
2

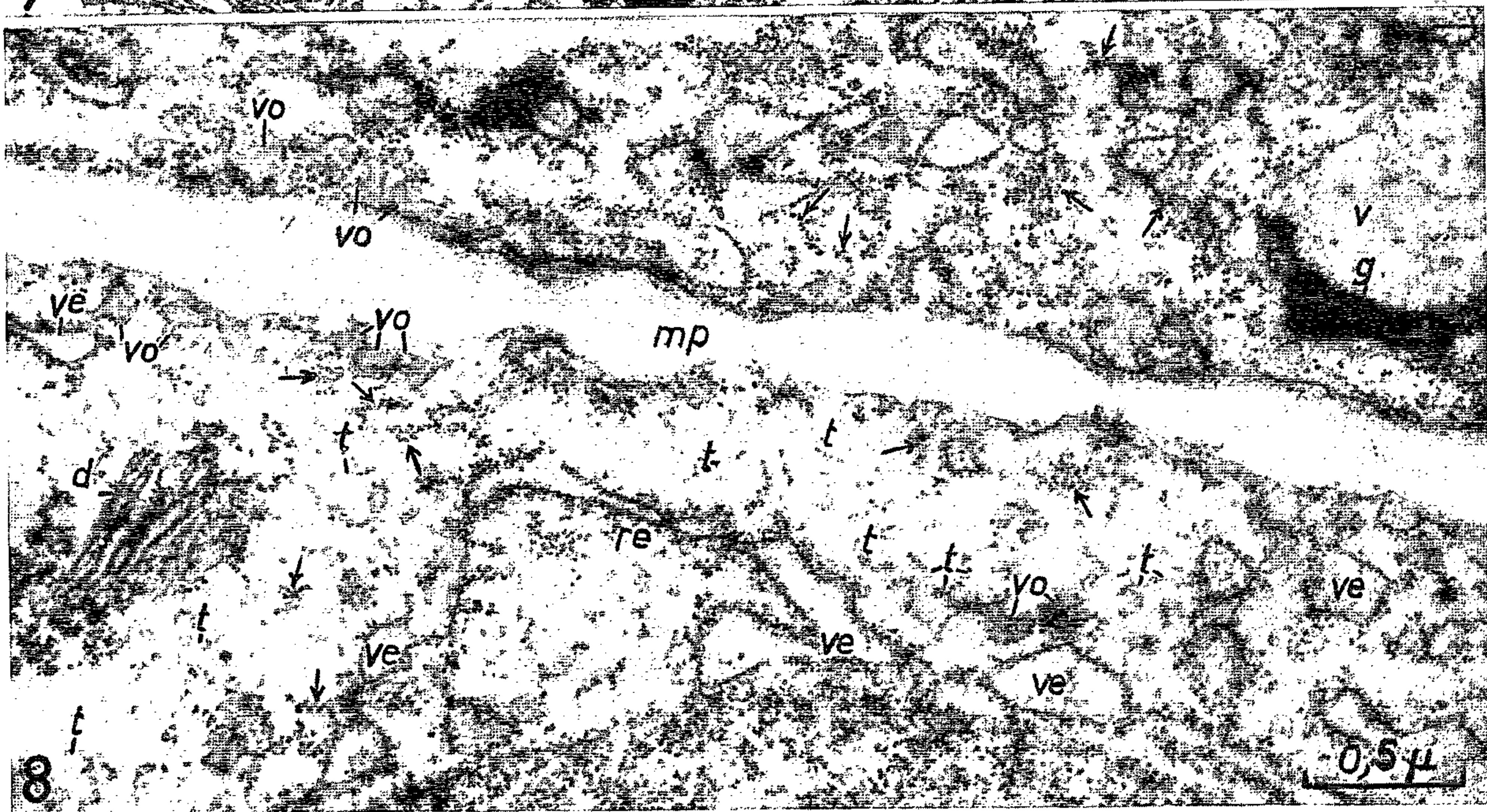

pa
n
m
re
p
t
pa
t
t
t
re
t
t
t
mp
t
3
re
0,5 μ

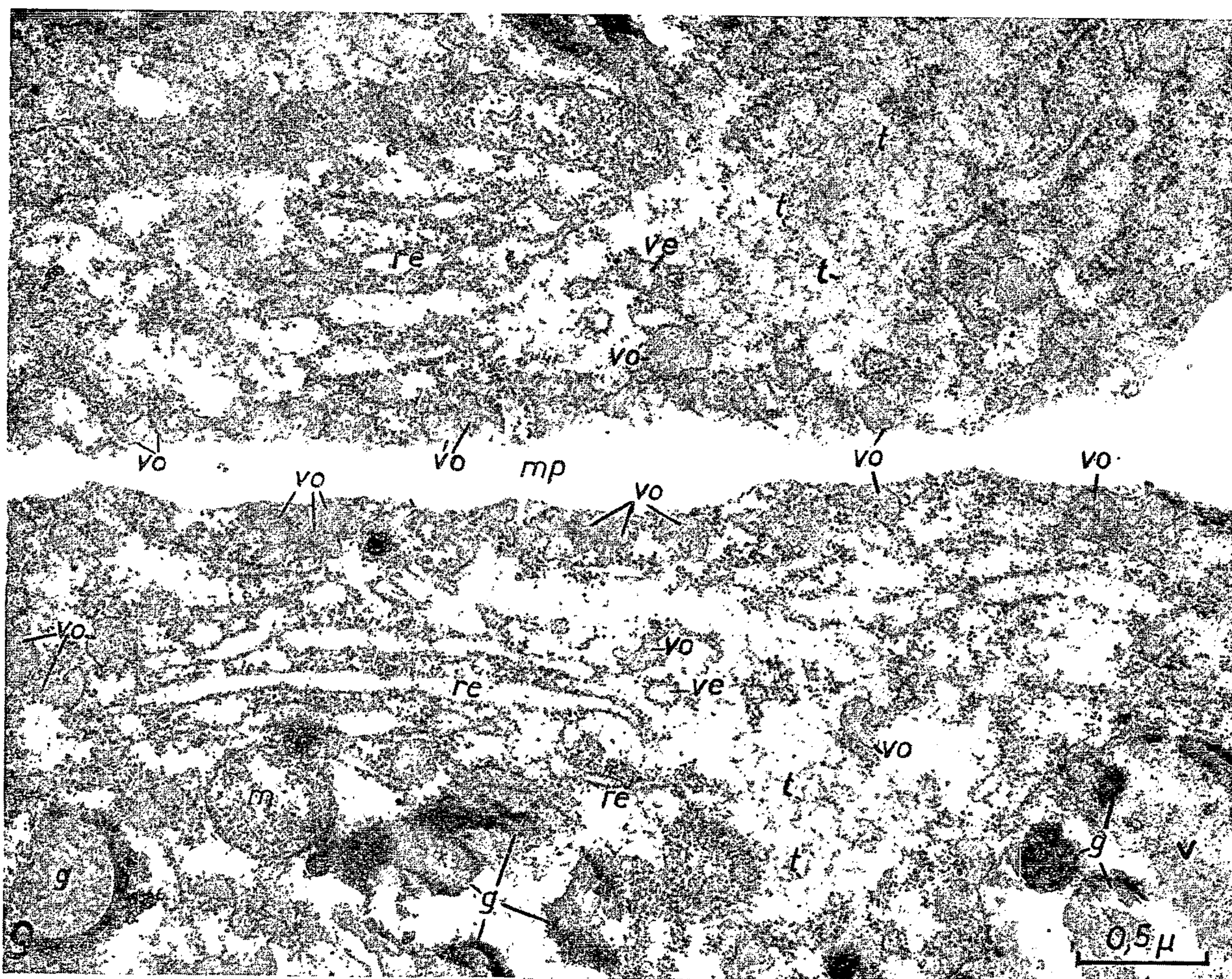

pa
re
pa
4
0,5 μ
ve
ve
d


ve
ve
ve
m
ve
m
d
re
5
1 μ

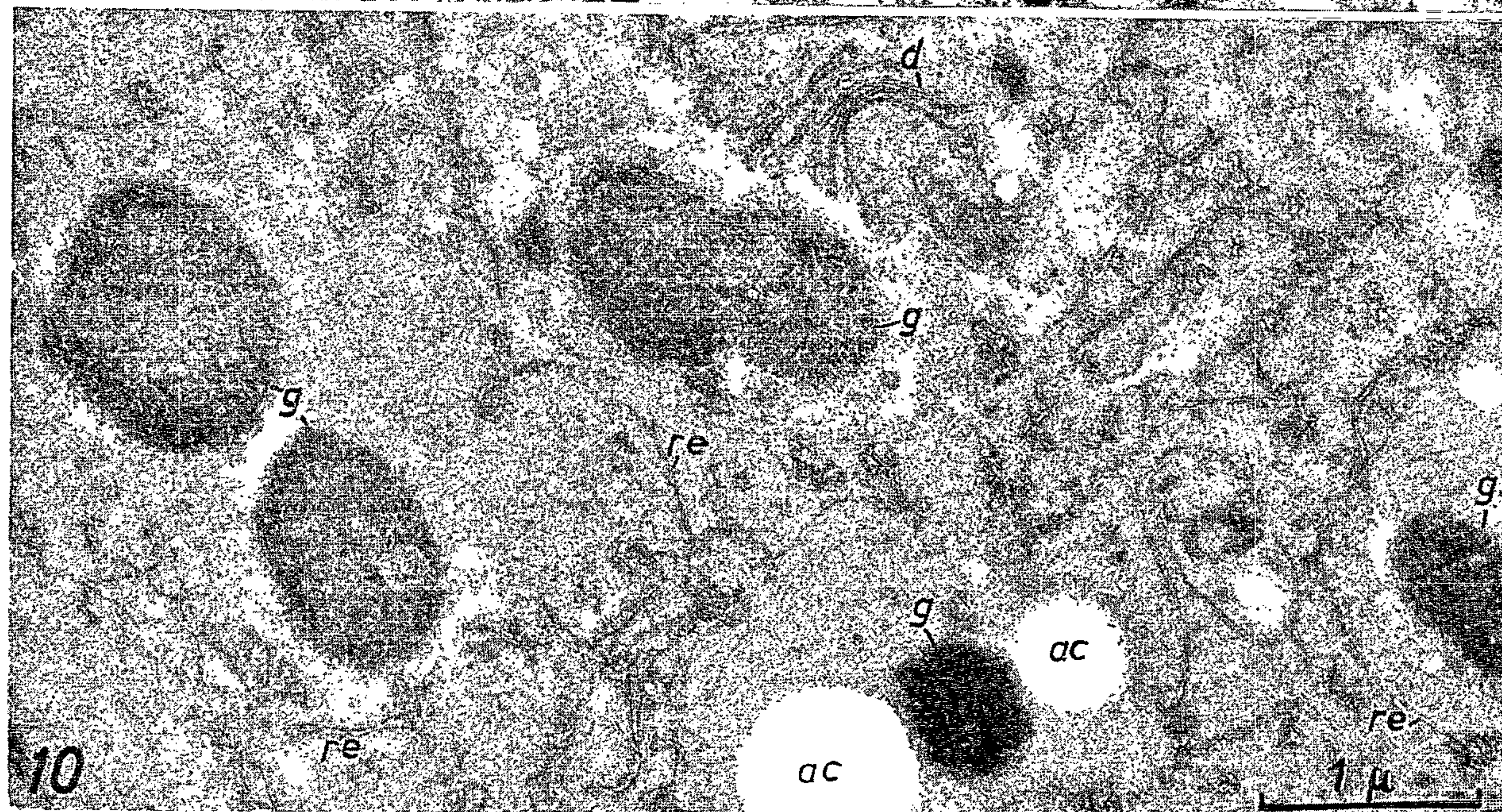

vo
va
v
vb
g
g
vb
vo
tp
tp
v
va
vo
va
vo
vo
6
vb
vo
0,5 μ


7
re
m
pa
v
g
nu
m
mn
d
1μ

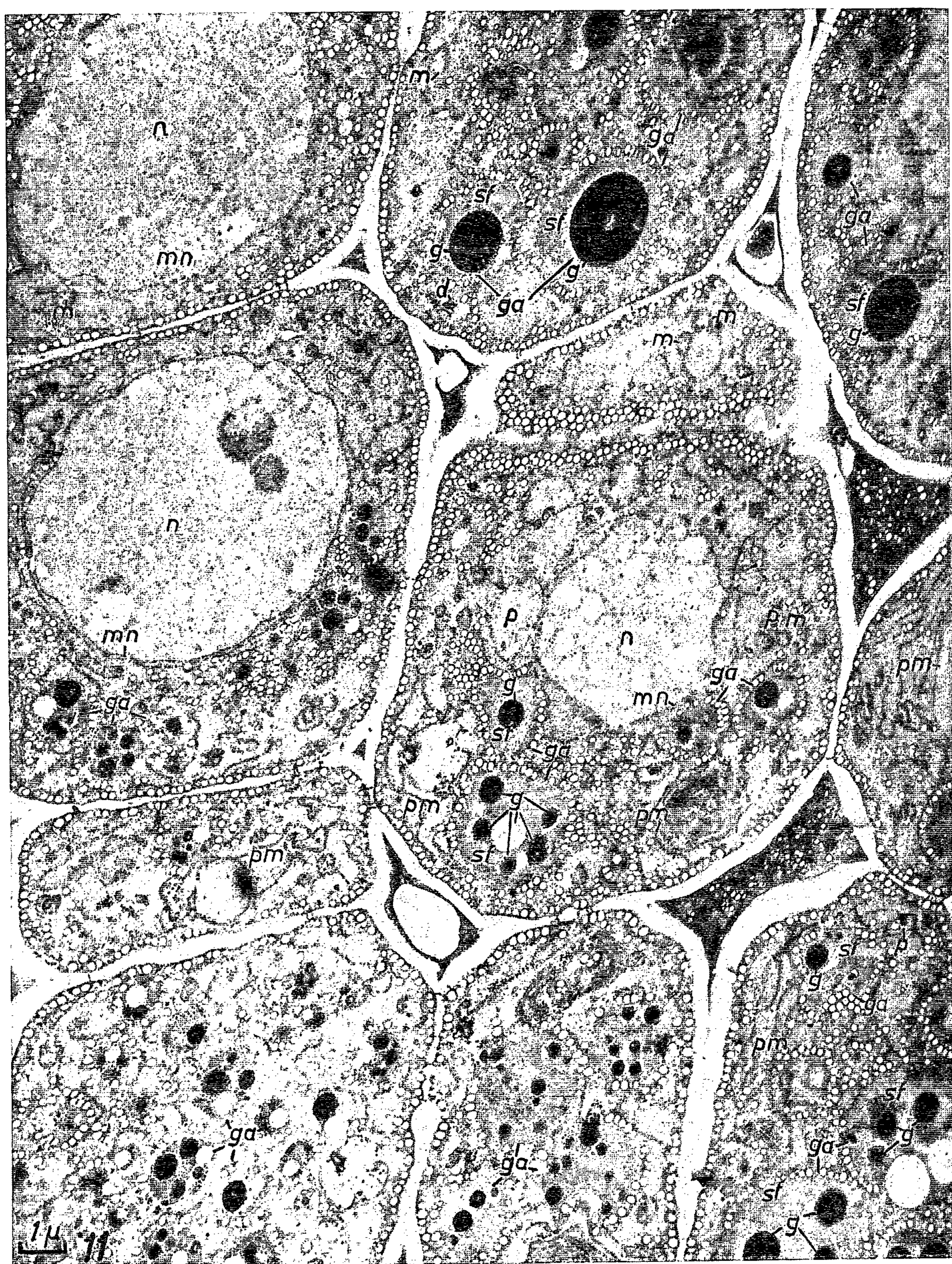

8
vo
ve
mp
t
d
re
v
g
0,5 μ



t
t
ve
t
re
vo
vo
vo
mp
vo
vo
vo
vo
vo
vo
re
ve
vo
m
re
t
t
g
g
g
9
0,5 μ



d
g
g
re
g
g
ac
ac
re
re
10
1 μ



m
n
ga
sf
sf
g
g
mn
m
d
ga
ga
sf
g
m
m
n
p
pm
pm
mn
g
ga
mn
ga
sf
ga
g
pm
pm
sf
pm
sf
p
g
ga
pm
sf
ga
g
ga
ga
sf
g
1 μ
11

Fig. 7. — Cellule en cours de déshydratation assez avancée. Réduction du diamètre nucléaire et individualisation de nombreuses vacuoles arrondies, *v* pourvues d'inclusions denses aux électrons ou globoïdes, *g*. *d*, dictyosomes; *m*, mitochondries; *mn*, membrane nucléaire; *nu*, nucléole; *pa*, plastes amylifères; *re*, réticulum endoplasmique. (G × 10 000.)

Fig. 8. — Déshydratation avancée. Portions cytoplasmiques bordant une membrane pectocellulosique, *mp*. Hyaloplasme pauvre en ribosomes montrant la trame fibrillaire fondamentale, *t*. Les lieux encore pourvus de ribosomes ont été soulignés par des flèches; *d*, dictyosomes; *re*, réticulum endoplasmique architecturant des séries de vésicules *ve* bordées de ribosomes; *vo*, vésicules osmiophiles à paroi lisse nées dans le hyaloplasme (G × 34 000.)

Fig. 9. — Aires cytoplasmiques situées de part et d'autre de la membrane pectocellulosique *mp*; vésicules osmiophiles *vo*, alignées en une assise continue le long de la membrane, mais aussi éparses dans le cytoplasme; mêmes légendes que la figure 8. (G × 34 000.)

Fig. 10. — Cytoplasme en cours de déshydratation après fixation au permanganate de potassium. Le tonoplaste n'a pas été conservé et les globoïdes *g*, très denses, paraissent inclus dans une substance fondamentale plus claire non limitée par une paroi, les aires claires, *ac*, dans la substance fondamentale sont les lieux occupés par des globoïdes disparus au cours des processus de déshydratation et d'inclusion. *d*., dictyosomes; *re*, réticulum endoplasmique. (G × 23 750.)

Fig. 11. — Déshydratation très avancée. Aspect des cellules des jeunes ébauches foliaires après fixation au permanganate de potassium. *n*, noyau et sa membrane *mn*. Abondance des grains d'aleurone *ga*, constitués des globoïdes *g* et d'une substance fondamentale, *sf*. Noter les profils mitochondriaux *m*, les profils membranaires, *pm*, encore abondants dans le cytoplasme et les vésicules « vides » éparses dans le cytoplasme longeant les membranes cellulaires et bordant les grains d'aleurone. (G × 7 500.)

à même le cytoplasme. Seuls des contrôles répétés à l'aide de matériel fixé au tétroxyde d'osmium, nous ont assurée de la localisation intravacuolaire des globoïdes. Dès que la déshydratation s'intensifie, la fixation au tétroxyde d'osmium, peu pénétrant, devient inutilisable; le permanganate de potassium ne met bientôt plus en évidence (*fig.* 11) que les parois cellulaires, le noyau *n* et sa membrane *mn*, quelques profils membranaires *pm* plus ou moins bien conservés dans le cytoplasme, quelques mitochondries *m*, des plastes *p* et des inclusions particulières ou « grains d'aleurone » *ga*. Ces derniers montrent des globoïdes *g* denses aux électrons, entourés d'un matériel plus clair ou substance fondamentale protéique *sf*, elle-même bordée par une collerette de petites vésicules. On doit noter que les vésicules nouvellement individualisées, éparses dans le cytoplasme ou situées le long des membranes cellulaires ou vacuolaires, sont faiblement denses aux électrons après fixation osmique, mais apparaissent vides et fortement dilatées après fixation au permanganate de potassium. Comme ce dernier fixateur conserve peu ou mal les lipides, on peut soupçonner les vésicules en question de s'enrichir en corps gras, lors de la déshydratation des cellules foliaires.

Ainsi, durant la maturation de la graine, les cellules embryonnaires des jeunes ébauches foliaires, d'abord spécialement riches en ribonucléoprotéines cytoplasmiques, s'appauvrissent en ces mêmes composés, tandis

que le volume nucléaire décroît. Les structures hyaloplasmiques, appauvries en ribosomes, constituent bientôt une trame de fibrilles flexueuses au voisinage desquelles s'individualisent des vésicules osmiophiles de faible diamètre. Le chondriome, les plastes, l'ergastoplasme et les dictyosomes deviennent difficilement discernables après action des fixateurs habituels, tandis que des grains d'aleurone naissent à partir des vacuoles.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, Paris, 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La destruction enzymatique de l'auxine chez* Nicotiana. Note (*) de Mme **Jenny Phipps**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Sont abordés les problèmes concernant l'identification de l'enzyme, les effecteurs naturels, l'évolution de l'activité en fonction de l'âge des plantules et la dégradation de l'auxine *in vivo*.

Dans une première Note (1), nous avions rapporté le comportement *in vitro* d'extraits de plantules de Tabac vis-à-vis de l'auxine. En effet, contrairement aux extraits de tissus de plantes adultes (de feuilles en particulier), qui dégradent l'AIA (acide indol-3 acétique) dans une certaine proportion par voie chimique, les extraits de plantules le détruisent *enzymatiquement.* (Cette inactivation enzymatique peut d'ailleurs exister chez les plantes adultes, mais être masquée par la présence d'un inhibiteur puissant de l'AIA-oxydase, que nous avons mis en évidence dans les feuilles.) Nous avions présenté les caractéristiques de l'enzyme; nous nous attachons dans les lignes qui suivent, à son identification, à l'étude des effecteurs naturels et de l'activité enzymatique *in vivo*.

Essais d'identification de l'enzyme. — La question de l'identité de l'enzyme oxydant l'acide indol-3 acétique paraît être bien résolue pour un certain nombre de plantes : *Pisum* (2), *Lupinus* (3); *Omphalia* (4), *Prunus* (5), *Zea* (6). Dans le genre *Nicotiana*, le fait de n'avoir pu réaliser de purification suffisamment poussée de l'enzyme, ne nous permet pas de nous prononcer avec certitude. Nous nous bornerons à rapporter ici un ensemble de faits nous incitant à émettre l'hypothèse qu'une peroxydase intervient dans la destruction enzymatique de l'auxine :

1° Dans les plantules étiolées, les activités tyrosinase, polyphénolase et AIA-oxydase d'un même extrait brut ont été comparées, en se plaçant dans les conditions optimales pour chacune des enzymes [(1), (7)], et en prenant pour unité, la disparition de 10^{-6} M de substrat en 60 mn (tableau I).

Tableau I.

Activité enzymatique des plantules étiolées de divers Tabacs.

Enzyme Substrat	AIA-oxydase. AIA.	Tyrosinase. *p*-crésol.	Polyphénolase. Pyrocatéchol.
N. t. Wisconsin, extrait brut	2,9 U	–	0,4 U
N. t. Samsoum, extrait dialysé	3,8	0 U	0
N. t. White Burley, extrait dialysé	3,2	0,6	2,7

L'activité AIA-oxydase paraît indépendante de l'activité polyphénolase et tyrosinase.

2° Dans les plantules étiolées ou vertes, on a comparé les différences d'activité des peroxydase, polyphénolase, tyrosinase et AIA-oxydase (tableau II).

TABLEAU II.

$$\text{Rapport} \frac{\textit{Activité des plantules étiolées}}{\textit{Activité des plantules vertes}}.$$

AIA-oxydase..........	× 1,5	Polyphénolase..........	× 1,8
Peroxydase...........	3,0	Tyrosinase............	1,06

Les activités AIA-oxydase, peroxydase et polyphénolase varient toutes dans le sens d'une augmentation. Il devenait donc nécessaire de voir si l'inhibition totale de la polyphénolase ou de la peroxydase entraîne une perte d'activité AIA-oxydase.

3° Sur des extraits de plantules étiolées, nous avons donc essayé l'action de poisons de la peroxydase et des polyphénolases. Les dosages spectrophotométriques de l'AIA restant, indiquent qu'au bout de 60 mn :

— *en présence de dithizone* (poison des polyphénolases), il y a disparition d'une partie de l'auxine;

— par contre, *en présence d'hydrazine* (poison de la peroxydase), *on retrouve la totalité de l'AIA.*

Ces faits, et en particulier le troisième point, nous incitent à penser qu'une peroxydase intervient dans la destruction enzymatique de l'AIA. Les plantules étiolées, dans toutes les espèces étudiées, dégradent plus activement l'AIA que les plantules vertes, mais la localisation de l'enzyme est la même dans les deux cas.

Répartition de l'auxine-oxydase. — Elle est présente à la fois dans les hypocotyles et les radicules, comme l'indique le tableau III.

TABLEAU III.

Age (en jours).	Variétés de *Nicotiana t.*	Activité (en µl O_2 absorbés en 60 mn). Cotylédons verts.	Cotylédons étiolés.	Hypocotyles verts.	Hypocotyles étiolés.	Radicules verts.	Radicules étiolés.
14	White Burley vert....	0	0	11	35	–	–
10	Samsoum............	0	0	11	21	18,5	16
13	White Burley 21	10	16,5	11	15,5	–	17
11	White Burley 21	11	10,5	12,5	15	22	24

Mais on constate qu'une variété déficiente en chlorophylle : White Burley 21, montre également une activité notable dans les cotylédons. Il était donc intéressant de voir si, dans les variétés normales, il n'existait pas d'inhibiteurs naturels dans les cotylédons et même dans les autres organes des plantules vertes.

Les effecteurs naturels de l'enzyme. — Leur étude rapide a conduit aux conclusions suivantes :

1° Les inhibiteurs des plantules vertes sont totalement ou partiellement éliminés après une dialyse de 12 h contre l'eau courante et 6 h contre l'eau distillée, de même qu'après un prétraitement à H_2O_2, tel que le

préconise Gortner (⁸). Par contre, ils ne sont pas entraînés par l'acétone, ni détruits par ébullition (tableau IV).

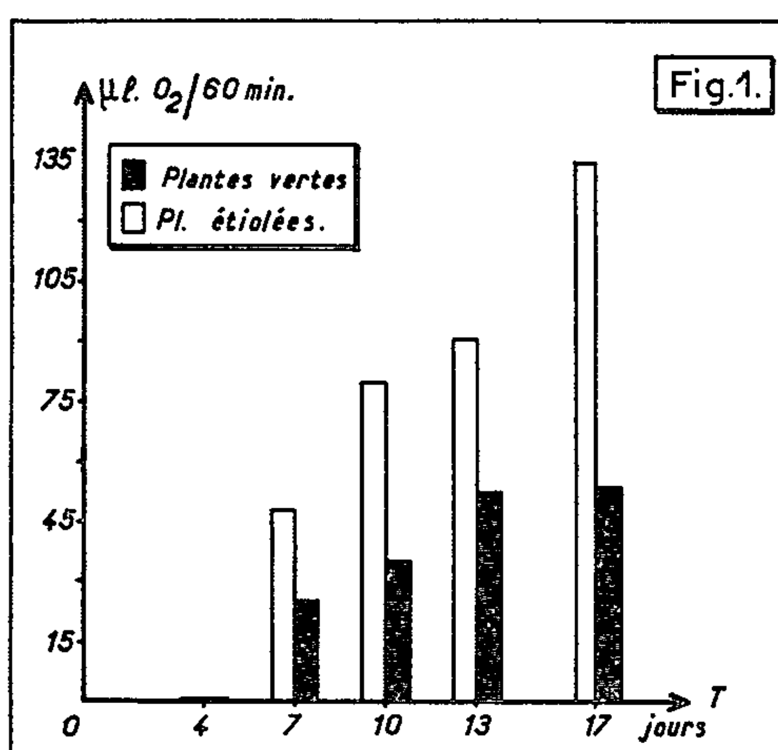
TABLEAU IV.

Variété.	Activité (en μl de O_2 absorbés en 60 mn). Extrait brut.	Extrait dialysé.	Poudre sèche.	Poudre sèche lavée à l'acétone.	Poudre traitée par H_2O_2.
N. t. Wisconsin	13,5	63	14	10	23

2° Ces inhibiteurs se localisent dans les cotylédons et les hypocotyles des plantules vertes. Le tableau V indique l'effet dépressif entraîné par l'addition à un extrait dialysé, d'extraits de cotylédons et hypocotyles verts portés 30 mn à ébullition. On notera que les mêmes organes étiolés n'entraînent pas d'inhibition importante.

TABLEAU V.

t. Samsoum.	Cotylédons verts.	Hypocotyles verts.	Cotylédons étiolés.	Hypocotyles étiolés.
% d'inhibition	53	46	10	0 et 0 % d'activ.



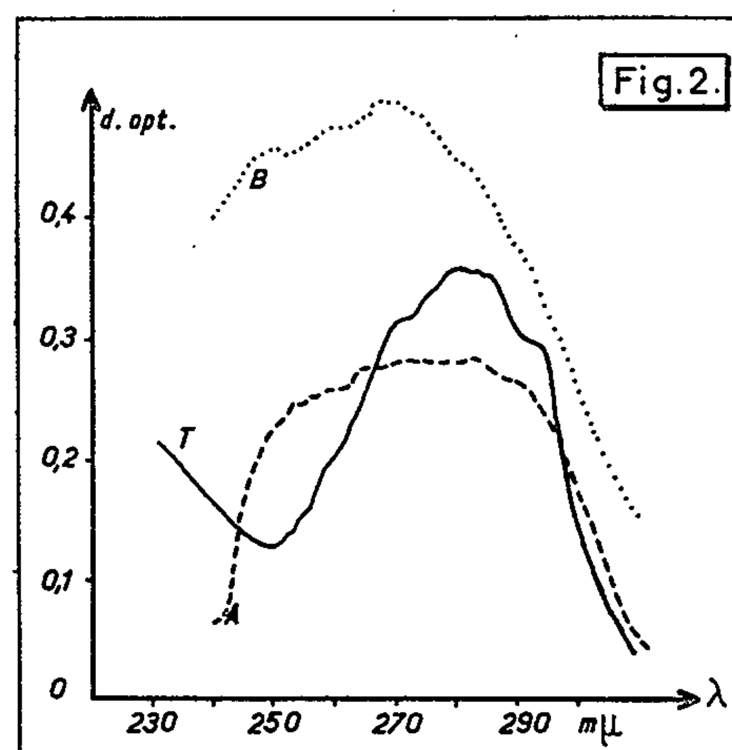


Fig. 1. — Activité enzymatique en fonction du temps (rapportée à 1000 plantules).

Fig. 2. — Expérience *in vivo*. AIA 15 μg/ml. Spectres d'absorption.
T, témoin au temps 0.
A, après 6 h avec les plantules vertes;
B, après 6 h avec les plantules étiolées.

Conditions d'expérience. — Tableaux III et IV : tampon Mc Ilvaine, pH 4,0; AIA, 4 μmoles; $MnSO_4$ et 2-4 DCP, 2 μmoles; matériel enzymatique, soit 0,6 ml d'extrait, soit 30 mg de poudre sèche. Tableau V : Ibid., mais sans 2-4 DCP.

3° Des activateurs naturels, nous pouvons dire seulement qu'une dialyse longue (24 h contre l'eau courante et 24 h contre l'eau distillée) les élimine : on décèle une perte d'activité de 48 % chez N. t. Wisconsin et 40 % chez N. t. Samsoum après une telle dialyse d'extraits étiolés.

Si l'on porte les extraits à ébullition, les activateurs sont également détruits (tableau V).

Nous avons étudié chez plusieurs espèces et variétés, l'évolution de l'activité enzymatique en fonction de l'âge des plantules. Dans tous les cas, cette activité croît régulièrement, puis tend à se stabiliser, et ce, plus rapidement dans le cas des plantules vertes (*fig.* 1).

Nous avons procédé à quelques essais de dégradation *in vivo*, selon la méthode de P. E. Pilet (9), avec quelques modifications. Au bout de 6 h, on peut constater (*fig.* 2) que le spectre ultraviolet de l'AIA n'est plus visible et qu'on obtient un spectre tout différent.

La dégradation enzymatique de l'auxine par les plantules vertes et étiolées de *Nicotiana* est donc un phénomène qui se produit naturellement dans ces plantules. Notre travail actuel s'oriente vers le devenir de l'enzyme et l'évolution des phénomènes intervenant dans la croissance des plantes adultes saines ou atteintes de viroses.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) PHIPPS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1764.
(2) A. W. GALSTON et coll., *Arch. Biochem. Biophys.*, 42, 1953, p. 450-470.
(3) R. E. STUTZ, *Plant Physiol.*, 32, n° 1, 1957, p. 31-39.
(4) P. M. RAY, *Arch. Biochem. Biophys.*, 64, 1956, p. 175-192; 87, 1960, p. 19-30.
(5) M. TOMASZEWSKI, *Bull. Acad. Sc. Pol.*, Cl. II, 7, n° 4, 1959, p. 127-130.
(6) D. C. MC CUNE, *Ann. New York Acad. Sc.*, 94, n° 3, 1961, p. 723-730.
(7) L. PEQUIN et C. LACAVE-BEAUCHAMP, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1837.
(8) W. A. GORTNER et M. J. KENT, *J. Biol. Chem.*, 233, n° 3, 1958, p. 731-735.
(9) P. E. PILET, *Les Phytohormones de croissance*, Masson et Cie, Paris, 1961, p. 308.

(*Laboratoires d'Agronomie et de Physiologie végétale, E.N.S.A.T.,*
145, *avenue de Muret, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de la teneur en amidon des organes aériens végétatifs du Pin maritime.* Note (*) de M. **Roger David**, Mmes **Colette Bernard-Dagan** et **Jean Philipp de Laborie**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Les variations saisonnières de la teneur en amidon sont très importantes dans les pseudophylles du Pin maritime, beaucoup moins dans la flèche, les rameaux, le tronc. C'est dans les pseudophylles, surtout celles de 2e année, que l'accumulation printanière est la plus grande. Ces organes sont, au contraire, les plus pauvres en amidon pendant l'hiver.

On sait que les teneurs en glucides des organes du Pin maritime, notamment celles de l'amidon [(1) à (4)] varient en fonction de la saison.

Les résultats obtenus par les méthodes chimiques et histologiques n'étant pas toujours concordants (5) nous avons repris les dosages d'amidon en utilisant la technique polarimétrique de Steiner et Guthrie (6) modifiée par Clendenning (7) au lieu de la méthode diastasique précédemment utilisée; nous avons en outre étendu ces recherches aux divers organes végétatifs du Pin maritime (8) : pseudophylles et auxiblastes de 1re, 2e et 3e années, tige principale (pousses de 1re et 2e années, mi-hauteur et base).

Les résultats ainsi obtenus par cette méthode correspondent aux observations microscopiques.

Le graphique de la figure 1 exprime les variations de la teneur en amidon des pseudophylles de 1re, 2e et 3e années. D'une manière générale la teneur en amidon, importante en mai, diminue régulièrement pendant l'été jusqu'en octobre; elle demeure stationnaire à un taux très faible jusqu'à la fin du mois de janvier et augmente rapidement de nouveau à partir de février. Dans les pseudophylles de première année le taux d'amidon est faible au début de leur formation, il s'accroît progressivement et atteint un maximum relativement peu important (25,1 mg/1 g de matière sèche) en juillet. Le maximum atteint dès le mois d'avril-mai est plus important pour les pseudophylles de 2e année (200,8 mg/1 g de matière sèche) que pour celles de 3e année (133,1 mg). La diminution hivernale de la teneur en amidon est d'autant plus importante que les feuilles sont plus jeunes.

Chez les auxiblastes (*fig.* 2) l'amplitude des variations saisonnières de l'amidon est moins importante que chez les pseudophylles. Sensiblement plus élevée pour le minimum hivernal la teneur maximale du mois de mai est plus faible dans les rameaux que dans les pseudophylles. Mais comme précédemment, c'est dans les organes de 2e année que l'accumulation printanière est la plus importante. On remarque en outre l'existence de variations sensibles de la teneur en amidon pendant la période hivernale

entraînant l'apparition d'un léger maximum en novembre-décembre, qui se fait sentir successivement, d'abord sur les pousses de 1re année, puis sur les pousses de 2e et de 3e années.

Dans la tige principale (*fig.* 3) les variations de la teneur en amidon sont encore comparables à celles observées dans les autres organes (maximum en avril-mai, minimum de novembre à février). Cependant,

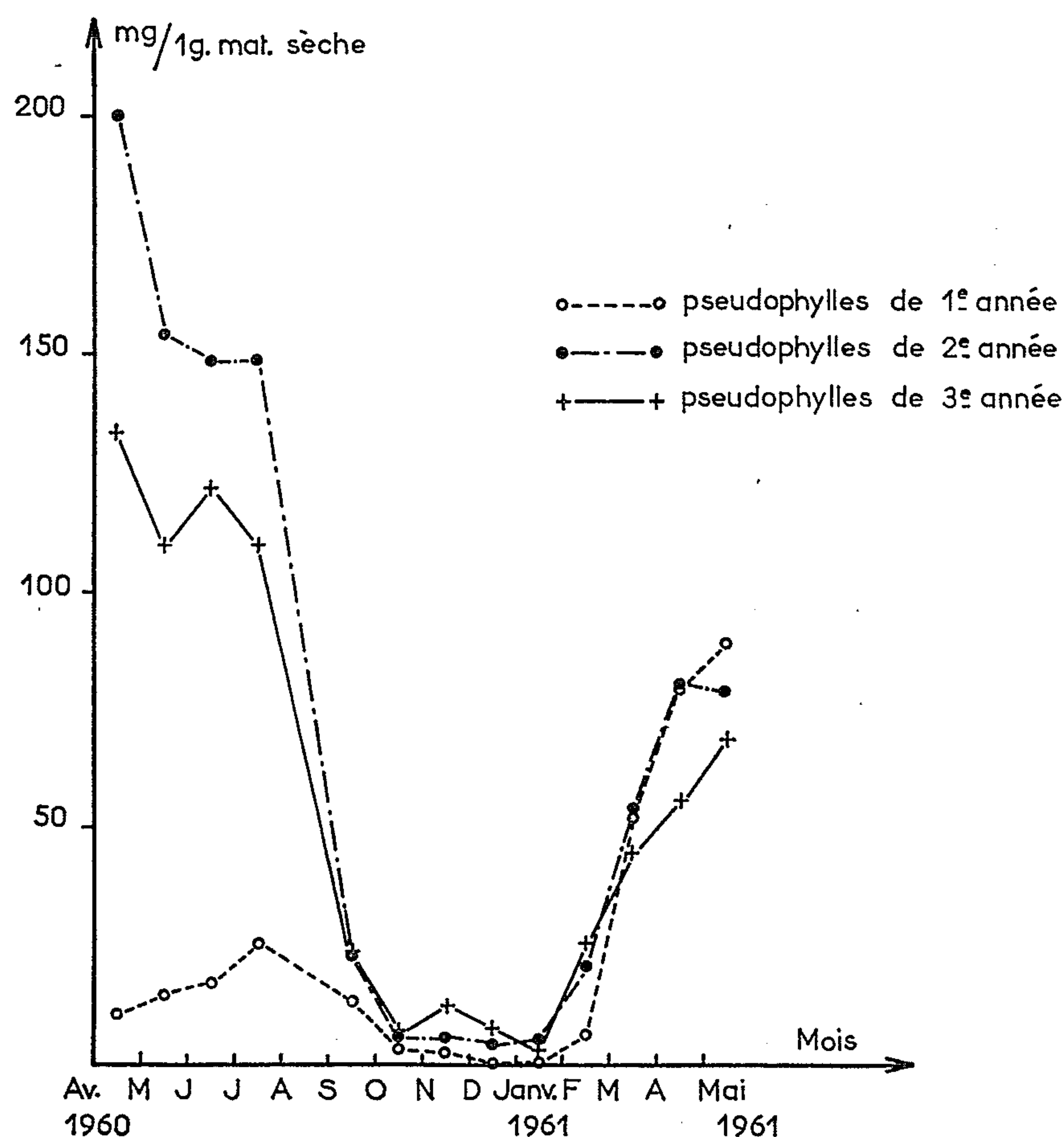


Fig. 1. — Variations de la teneur en amidon (exprimée en milligrammes par gramme de matière sèche) des aiguilles (pseudophylles) de 1re, 2e et 3e années, du mois d'avril 1960 au mois de mai 1961.

il existe des différences importantes de la teneur en amidon (au printemps et en été surtout) dans les diverses régions de la tige. Plus élevée dans les deux pousses (1re et 2e années) de la flèche que dans les auxiblastes, cette teneur est nettement plus faible à la base et surtout à la mi-hauteur.

En résumé, dans la mesure où l'amplitude des variations saisonnières de la teneur en amidon d'un organe traduit l'intensité de son métabolisme, on peut conclure, d'après les résultats précédents, que ce sont les feuilles

du Pin maritime qui présentent l'activité métabolique la plus importante tandis que la région de la mi-hauteur de la tige principale possède l'activité la plus faible. Entre ces deux extrêmes se placent par ordre d'activité décroissante : la flèche, les rameaux, la base du tronc.

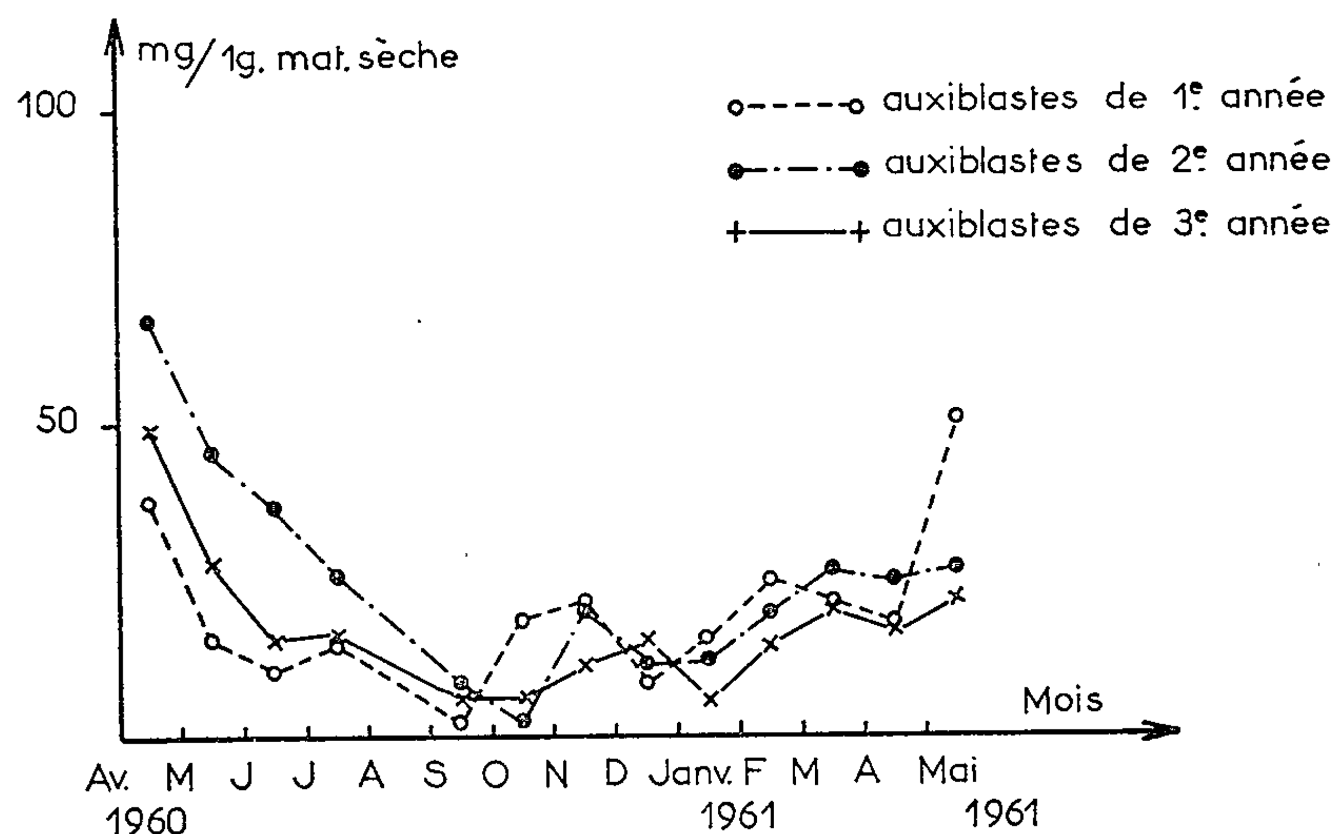


Fig. 2. — Variations de la teneur en amidon (exprimée en milligrammes par gramme de matière sèche) des rameaux (pousses des auxiblastes de 1re, 2e et 3e années), du mois d'avril 1960 au mois de mai 1961.

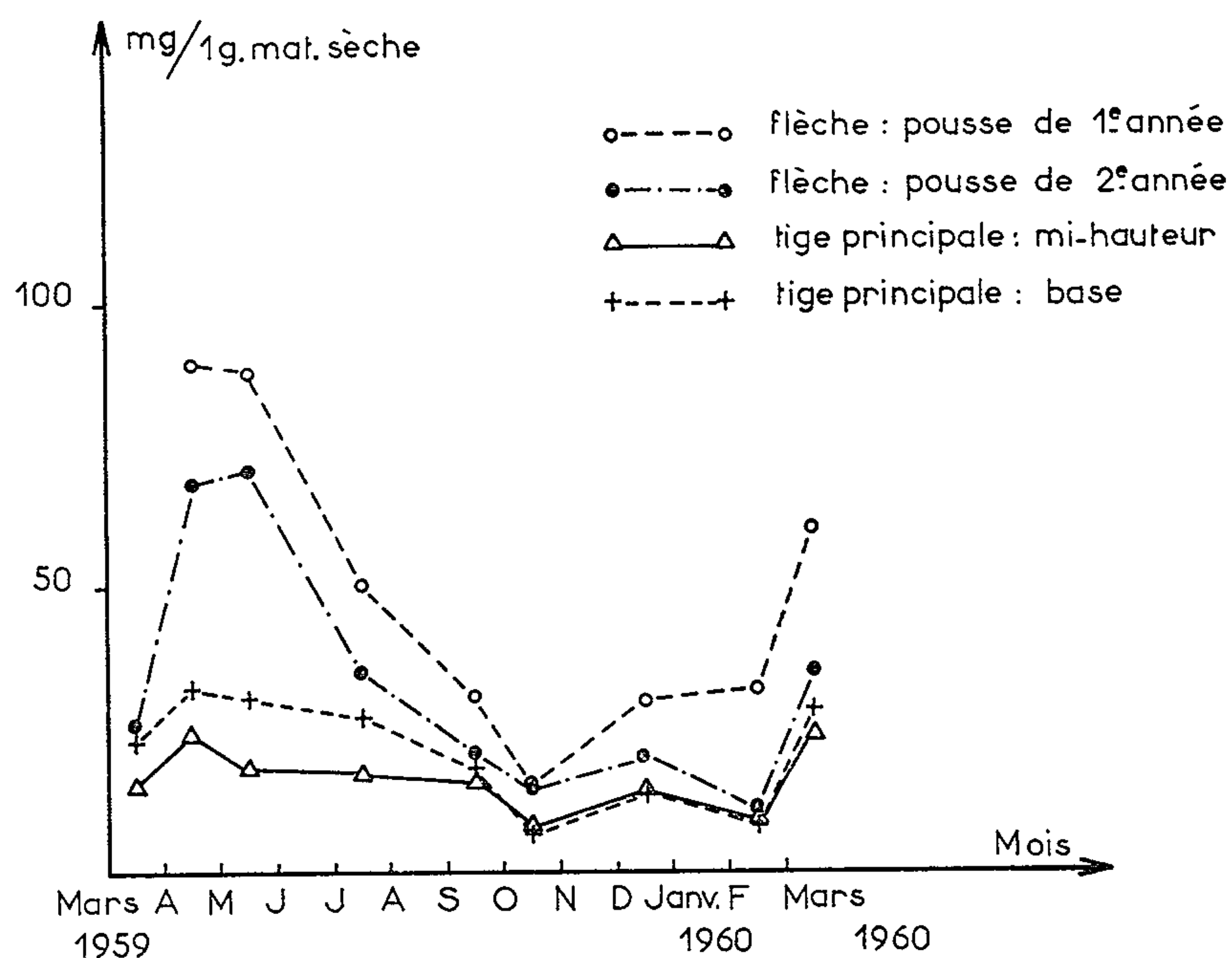


Fig. 3. — Variations de la teneur en amidon (exprimée en milligrammes par gramme de matière sèche) de diverses régions de la tige principale : flèche (pousses de 1re et 2e années) mi-hauteur et base, du mois de mars 1959 au mois de mars 1960.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) A. Bargues, *Recherches sur les feuilles du Pin maritime* (*Thèse Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1929).

(2) R. David, C. Bernard, M. Duquerrois, P. Guédon et J. Angeli, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 715.

(3) C. Bernard-Dagan, *Contribution à l'étude de l'oléorésinogenèse : l'évolution des principaux glucides, lipides et résines au cours de la vie des pseudophylles du Pin maritime* (*Thèse de Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1958).

(4) A. Besson-Cloarec, *Évolution des principaux glucides, lipides et résines dans les bourgeons et les rameaux du Pin maritime : relation avec la teneur en potassium, magnésium et calcium* (*Thèse de Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1962).

(5) Les grains d'amidon sont toujours très peu nombreux en hiver dans les aiguilles et quelquefois même disparaissent complètement alors que les résultats d'ordre chimique indiquent une quantité d'amidon très appréciable.

(6) F. T. Steiner et J. D. Guthrie, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 16, 1944, p. 736.

(7) K. A. Clendenning, *Canada J. Res.*, 238, 1945, p. 765.

(8) Cette étude se rapporte à des pins de 11 ans poussant dans une lande sèche située à Marcheprime (Gironde).

ZOOLOGIE. — *Un nouvel hydraire à méduse non pélagique Monobrachium drachi* [1] *n. sp.* (Limnomedusæ) *trouvé dans la baie de Gorée (Sénégal).* Note (*) de M. **Igor Marche-Marchad**, transmise par M. Louis Fage.

L'espèce faisant l'objet de cette Note a été trouvée en 1959 dans la baie de Gorée (Sénégal), par des fonds de 18 m environ, sur des individus vivants d'un bivalve qui ne dépasse pas 2,5 mm de long, *Cuna gambiensis* Nicklès, 1954 [2] (*Crassatellidæ*). Plusieurs dizaines d'exemplaires de ce minuscule mollusque ont été dragués à plusieurs reprises, presque tous porteurs d'une colonie de *Monobrachium drachi.*

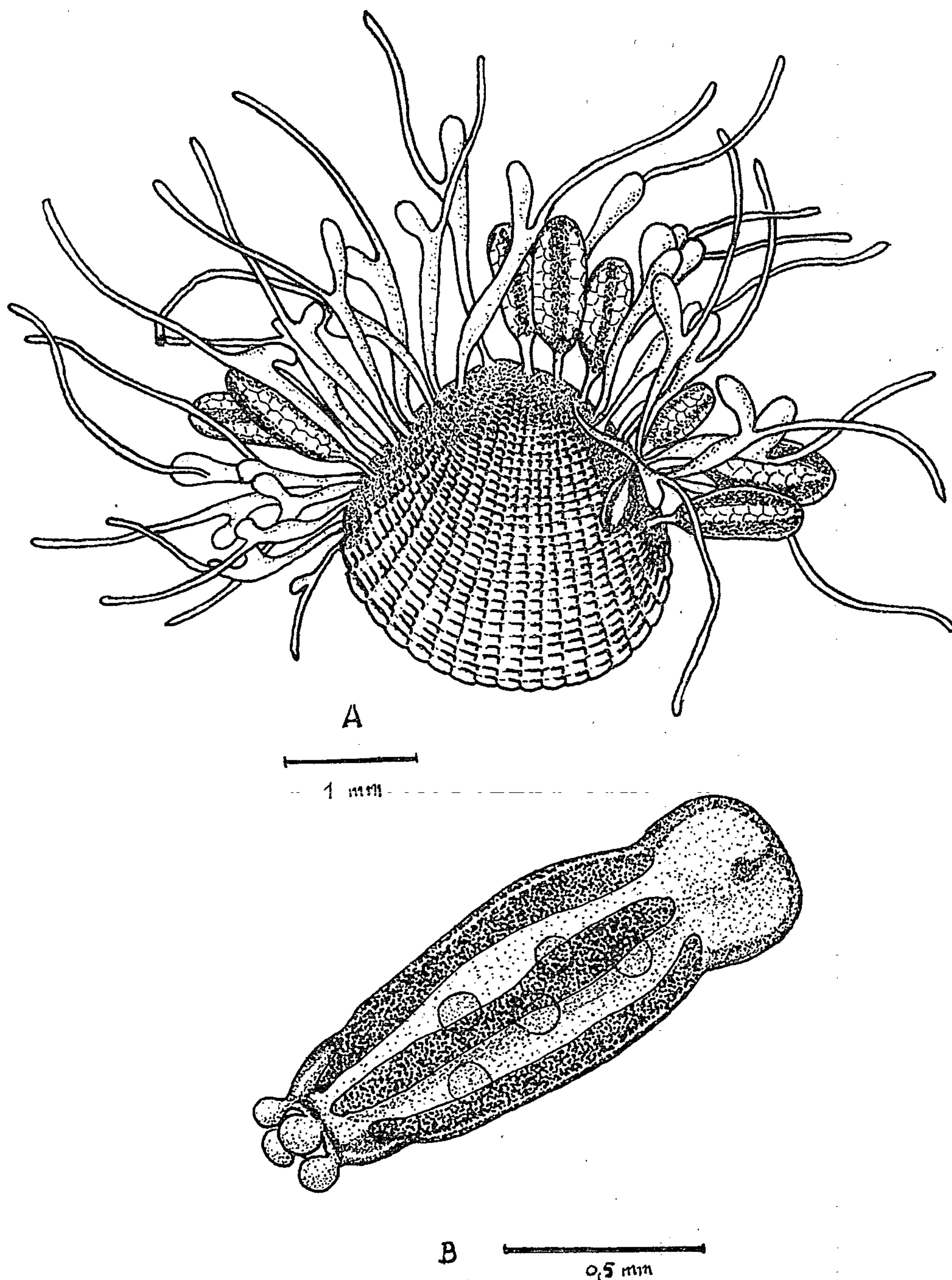
Cette nouvelle espèce est la deuxième du genre, la première étant *Monobrachium parasitum* Mereschkowsky, 1877 [3] découverte sur plusieurs espèces de bivalves, d'abord dans diverses mers froides de l'Ancien et du Nouveau monde puis récemment en Californie par C. Hand [4]. La baie de Gorée constitue donc à la fois la première localité ouest-africaine et la station la plus méridionale du genre (14° 40′ N).

Les colonies de *Monobrachium drachi* sont toujours situées dans la région dorsale du mollusque-hôte où l'hydrorhize forme un épais coussinet de cœnosarque. De celui-ci part un réseau de stolons filiformes, bourrés de cnidocystes et présentant une étonnante régularité. Les stolons épousent en effet, exactement et entièrement, le double système de sillons déterminés par la fine sculpture radiale et transversale du test de *Cuna gambiensis*; ils apparaissent avec la plus grande netteté après une décalcification complète de la coquille.

Les polypes, en nombre variable, sont munis d'un long tentacule unique, à axe endodermique plein, et prenant naissance à la base d'un hypostome en forme de massue. Les gonothèques, en nombre également variable et pouvant atteindre une dizaine, ont la forme de courts épis de maïs. Elles sont attachées à l'hydrorhize par un petit pédoncule et donnent chacune naissance à une méduse vermiforme, rampante et incapable de nager. Cette méduse qui mesure 1,5 mm environ possède un minuscule manubrium fermé, quatre canaux radiaires, un canal circulaire vestigial, quatre gonades, quatre tentacules rudimentaires en forme de courts moignons et un velum très étroit. Les statocystes n'ont été observés ni sur le matériel frais, ni sur le matériel fixé. Une vingtaine d'éclosions de méduses des deux sexes ont été obtenues en aquarium; l'émission des gamètes et la fécondation surviennent très rapidement, dans l'espace des quelques heures que dure la brève existence des méduses. Les œufs, d'un blanc opaque, sont au nombre de 90 à 140; ils sont parfaitement sphériques et leur diamètre oscille entre 100 et 104 μ.

Le développement de l'œuf après la fécondation, s'est poursuivi, dans les conditions du laboratoire, jusqu'au stade gastrula.

La colonie de *Monobrachium*, solidaire du bivalve, vit la plupart du temps enfouie dans les sédiments qui constituent sa zone alimentaire normale; les polypes s'y nourrissent de petits organismes biopsammiques



Monobrachium drachi n. sp.

A. Colonie de *Monobrachium drachi* n. sp. sur *Cuna gambiensis* Nicklès. Une partie seulement des polypes et des gonothèques a été figurée. La superficie occupée par le coussinet de cœnosarque (figurée en pointillé) a été exagérée.

B. Méduse de *Monobrachium drachi* après l'éclosion et la ponte. Quelques œufs restent encore dans la cavité sous-ombrellaire (schématique).

tels que Crustacés, Polychètes, etc. L'intérêt présenté par ce nouvel hydraire réside non seulement dans cette écologie exceptionnelle pour le groupe mais aussi dans les caractères de la méduse qui peuvent être considérés comme une adaptation très poussée à ce mode de vie particulier. C'est la deuxième méduse craspédote, non pélagique, connue, la première étant *Armohydra janowiczi* Swedmark et Tessier, 1958 (5). Autre fait intéressant à souligner : c'est la première fois qu'une méduse libre est signalée avec certitude chez le genre *Monobrachium* puisque récemment encore Naumov (6) a considéré la présence d'un médusoïde comme un des caractères distinctifs de la famille des Monobrachiidæ.

Aussi faudrait-il peut-être revoir la position systématique assignée à ce genre aberrant en tenant compte des caractères de la génération sexuée de la nouvelle espèce : méduse libre, pas de statocystes, quatre tentacules pleins (16 chez le médusoïde de *M. parasitum*). Il y a lieu de noter également la ressemblance de l'hydrorhize avec celle de *Proboscidactyla sabellarum* figurée par C. Hand, 1954 (7) et la présence d'un axe endodermique plein dans le tentacule du polype.

C'est la première fois que des membres de l'association *Monobrachium*-bivalve sont examinés vivants. Diverses observations ont pu être faites, intéressant leur biologie, les rapports trophiques, etc. Des considérations d'ordre morphologique et éthologique conduisent à voir dans la nouvelle association une zoocénose au sens étroit du terme (rapports de dépendance spécifique entre les participants).

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) L'espèce est dédiée à M. le Professeur Pierre Drach.

(2) M. NICKLÈS, *Scaphopodes et Lamellibranches récoltés dans l'Ouest africain*, Atlantide Rep. n° 3, 1954.

(3) C. MERESCHKOWSKY, *Ann. Mag. Nat. Hist.*, 4e série, 20, 1877, p. 220-228.

(4) CADET HAND, *J. Washington Acad. Sc.*, 47, n° 3, 1957, p. 84-88.

(5) B. SWEDMARK et G. TEISSIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 133.

(6) D. NAUMOV, *Hydraires et Méduses des eaux marines, saumâtres et douces de l'U. R. S. S.*, Leningrad, 1960, (en russe).

(7) CADET HAND, *Pacific Science*, 8, n° 1, 1954, p. 51-67.

(*Laboratoire des Invertébrés marins,*
Institut Français d'Afrique Noire, Université de Dakar.)

ZOOLOGIE. — *Structure du test calcaire chez* Chthamalus stellatus (*Poli*). Note (*) de Mme **Jacqueline Bocquet-Védrine**, transmise par M. Louis Fage.

L'étude du test calcaire de *Chthamalus stellatus* (Poli) montre que la croissance de ce Cirripède Operculé obéit à un déterminisme cyclique très comparable à celui des autres Crustacés.

Le premier essai d'étude comparée du tégument des Cirripèdes a été tenté par Gruvel, en 1905 [1]. Bien que cet auteur ait fait quelques observations intéressantes, ses illustrations insuffisantes et ses interprétations parfois manifestement erronées ne permettent pas de comprendre le processus d'édification du test calcaire de ces Crustacés.

En 1956, Costlow [2], après avoir étudié en détail la chronologie de l'apparition des plaques et le mécanisme de la formation des canaux dans la muraille et dans la base, chez *Balanus improvisus* Darwin, a procédé à une étude du tégument de cette espèce. Cet auteur conclut à l'existence de trois types cellulaires responsables de la formation du test, mais dont aucun ne montrerait, dans son activité, de corrélation avec le cycle de mue du squelette du corps. Ces résultats s'inscrivent mal dans le contexte de nos connaissances actuelles sur la biologie des Crustacés; d'autre part, la complexité structurale de l'espèce étudiée rendait *a priori* aléatoire l'analyse d'un tel problème.

J'ai repris l'étude du tégument chez *Chthamalus stellatus*, Cirripède Operculé ne présentant ni base calcaire, ni canaux dans la muraille et constituant, par conséquent, un exemple élémentaire.

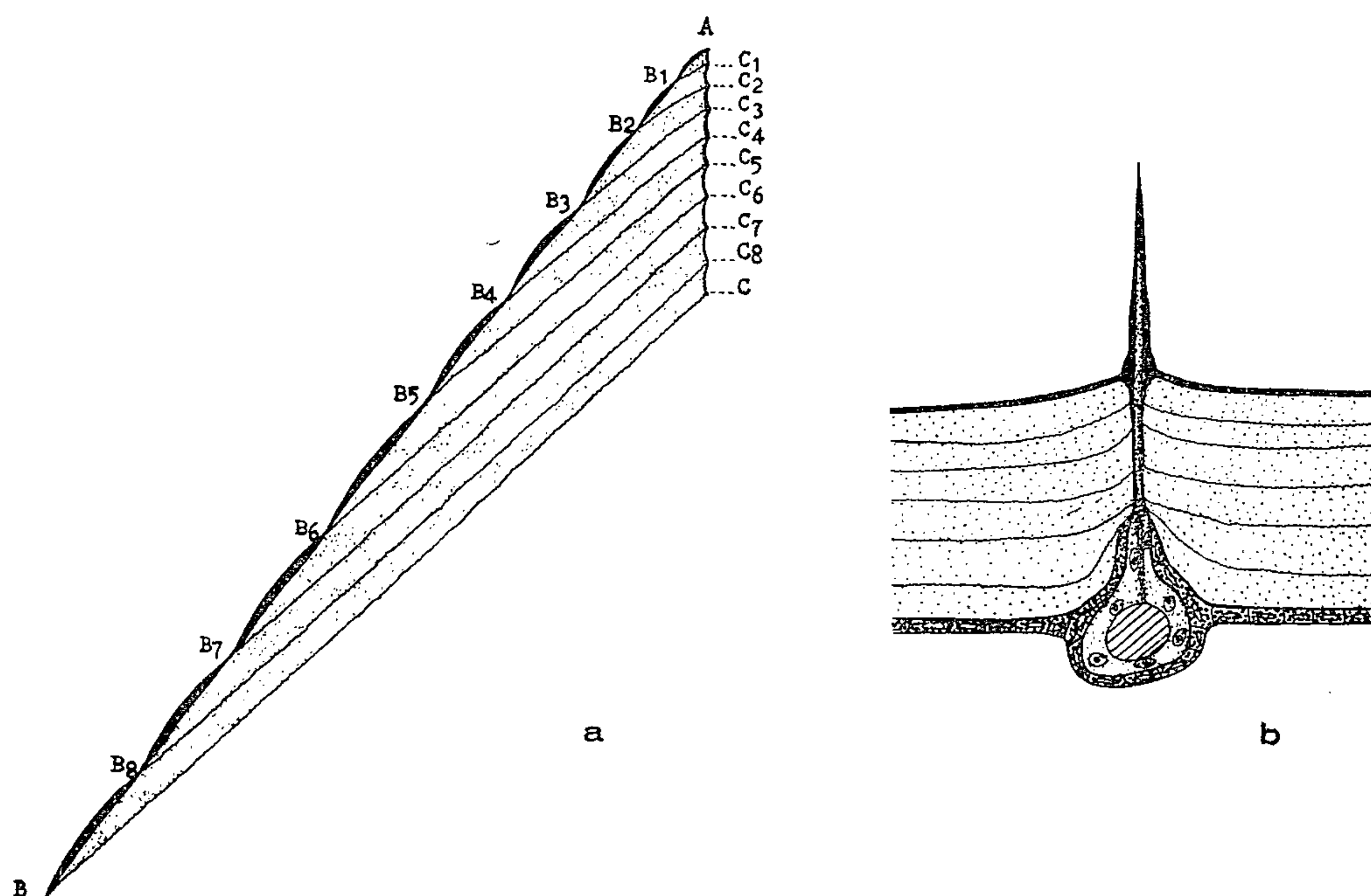
Les animaux, fixés au milieu de Bouin aqueux, ont été décalcifiés sous vide. Les coupes, effectuées soit perpendiculairement, soit parallèlement à la base, ont été colorées par le mélange de Mallory ou par le procédé trichromique de Masson.

Chacune des pièces de l'opercule ou de la muraille peut être schématisée, d'après les coupes perpendiculaires à la base, par un triangle ABC (*fig.* 1 *a*) dont le côté CB correspond à la surface interne de la plaque, contre laquelle est accolé l'épithélium qui la sécrète, le côté BA correspondant à la surface externe de la plaque et le côté AC, beaucoup plus petit, à sa partie supérieure interne.

L'épithélium sécrète alternativement des couches épicuticulaires et cuticulaires. Les premières se présentent, en coupes, sous l'aspect de fins liserés plissés, colorés en jaune par le Mallory (= « lames chitineuses » de Gruvel). Les secondes, chitineuses, beaucoup plus épaisses, sont constituées par une trame lâche colorée en bleu par le Mallory. Les couches épicuticulaires matérialisent les reprises successives du cycle de sécrétion de l'épithélium en délimitant une série de triangles semblables (AC_1B_1, AC_2B_2, AC_3B_3, etc.).

Les cellules de l'épithélium subissent un cycle de sécrétion simultané; elles sont exocrines bien qu'elles correspondent aux « matrix-secreting cells » décrites par Costlow, chez *Balanus improvisus*, et considérées par lui comme holocrines.

La plaque s'accroît en hauteur à l'angle B, chaque nouvelle lame sécrétée étant parallèle à celle qui la surmonte et un peu plus étendue qu'elle. La face AC de la plaque est revêtue d'une épicuticule épaisse qui n'est pas lisse, mais forme des zones parallèles à la base apparaissant, en coupes, comme un feston dont chaque dent coïncide avec un cycle de sécrétion



Test de *Chthamalus stellatus* (Poli). *a*, représentation schématique, sur coupe perpendiculaire à la base, d'une des plaques calcaires (épicuticule en traits noirs, cuticule en pointillé); *b*, représentation schématique d'un complexe séto-glandulaire (en hachures, le produit de sécrétion).

(lame épicuticulaire + lame cuticulaire). Ce revêtement épicuticulaire est sécrété en C par des cellules d'un type particulier que Costlow a bien observées et qu'il a appelées « cuticule-secreting cells ». Très localisées et peu nombreuses, ces cellules sont vraisemblablement spécialisées. De même, au point B, est sécrétée une couche épicuticulaire appelée à recouvrir la surface BA de la plaque. En fait, cette formation ne subsiste que sur les pièces operculaires; sur les pièces de la muraille, elle desquame au fur et à mesure de son apparition et on ne la retrouve guère qu'à la périphérie de la base (elle a cependant été représentée sur la figure 1 *a*).

Aux points C et B, se forment également des soies le plus souvent mal conservées, dont le rôle a été controversé. La croissance en hauteur les éloigne progressivement de leur point de formation. Cependant, l'examen

des coupes montre que chaque soie se prolonge à l'intérieur de la plaque par un canalicule épicuticulaire qui est en rapport, par son extrémité profonde, avec une formation complexe comprenant une glande entourée par l'épithélium banal (*fig.* 1 *b*). Ces soies demeurent donc vivantes et semblent pouvoir être homologuées aux soies des autres Crustacés, compte tenu du fait qu'une adaptation particulière assure, en l'absence d'exuviation, leur croissance continue.

La jonction des plaques calcaires entre elles (plaques de la muraille entre elles et plaques operculaires entre elles) est assurée par des formations ligamentaires non calcifiées. Ces formations sont constituées par des couches chitineuses alternant avec des couches épicuticulaires minces, parfois difficiles à discerner. Chaque ligament s'accroît en hauteur grâce à un groupe basal de cellules épithéliales plus hautes que les cellules banales. Ces cellules, bien vues par Costlow qui les a décrites sous le nom de « chitinogenous cells », ne présentent en fait pas de spécialisation.

La charnière operculaire est une formation annulaire qui relie la base de l'opercule à la muraille et qui est du même type que les ligaments joignant les plaques entre elles. Cependant, ici une exuviation périodique ne laisse subsister que la strate la plus récente (fine lamelle épicuticulaire surmontant une couche cuticulaire épaisse). La charnière est attachée, par son pourtour externe, sur la dernière zone formée, du côté AC, des plaques de la muraille, et, par son pourtour interne, sur la dernière zone formée, du côté AB, des plaques de l'opercule.

Ce bref résumé des résultats auxquels a conduit l'étude des téguments de *Chthamalus stellatus* montre que le fonctionnement sécrétoire de l'épithélium édifiant les plaques calcaires peut être rapporté à celui d'un Crustacé banal poursuivant sa croissance. Ce fait correspond, selon toute vraisemblance, à une structure de type simple, demeurée archaïque. Il est certain que l'évolution a entraîné, chez d'autres espèces d'Operculés, une atténuation des caractères arthropodiens de la croissance du test calcaire, sans amener cependant leur complète disparition.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) A. Gruvel, *Monographie des Cirrhipèdes*, Masson et Cie, Paris, 1905.

(2) J. Costlow, *J. Morph.*, 99, 1956, p. 359-398.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

PARASITOLOGIE. — *Note préliminaire sur le cycle biologique d'un Diptère Anthomyidé du genre* Acrostilpna *Ringdahl endoparasite du* Barbitistes fischeri (*Yers.*) (Orthoptera Ensifera : *Phaneropteridæ*). Note (*) de M. **Jean-Claude Léonide**, transmise par M. Louis Fage.

La biologie des larves d'Anthomyidés est des plus variée. Un petit nombre d'espèces parasitent les insectes, et deux seulement sont connues comme endoparasites chez les Orthoptères. Il s'agit de l'*Acridomyia sacharovi* Stock élevé du *Locusta migratoria* L. en Russie et en France et dont la ponte n'a jamais été observée [J. Arnoux et G. Remaudières, 1946 ([1]); R. Roehrich, 1951 ([3])] et de l'*A. canadensis* Snyder obtenu de divers Acridiens nord-américains. La biologie de ce dernier est la mieux connue, grâce aux récents travaux de R. W. Smith (1958) ([4]). Une troisième espèce, parasite de la Sauterelle verte (*Tettigonia viridissima* L.), vient d'être obtenue par le Docteur J. Kugler (*in* litt.) en Israël. Sa description est en cours.

Des larves d'Anthomyidés avaient été découvertes par le Professeur J. Timon-David, en 1948, chez le *Barbitistes fischeri* (non publié). Depuis 4 ans j'ai retrouvé ces larves, toutes les années, chez cet Orthoptère, dans de nombreuses localités provençales, mais la diapause de la pupe, très difficile à rompre, ne m'avait pas permis d'obtenir l'imago. Cette année, fort des connaissances acquises antérieurement, j'ai pu découvrir et capturer l'adulte dans la nature au moment où il allait infester l'hôte et obtenir la ponte et le développement complet au labotatoire (excepté la rupture de la diapause). Les résultats acquis par plus de 100 expériences d'infestations naturelles et expérimentales, jointes aux données établies précédemment par la dissection de quelque mille *Barbitistes* me permettent de donner un premier aperçu assez complet du cycle biologique de ce Diptère. Le Docteur W. Hennig qui a bien voulu se charger de la détermination des imagos pense que cette espèce, qui appartient au genre *Acrostilpna* Ringdahl et est différente de celle obtenue par J. Kugler, est peut-être nouvelle. Il se prononcera définitivement lorsqu'il aura revu les nombreux types décrits par Pandellé.

Les mouches apparaissent vers la mi-avril. Leur vie ne semble pas dépasser 15 jours. Elles se rencontrent dans diverses localités où existent en abondance le *B. fischeri* et sa forme *Berenguieri* Valery-Mayet; elles évoluent mollement au-dessus de la végétation qui héberge leurs hôtes.

Les femelles sont ovipares et introduisent leurs œufs à l'intérieur du corps de l'hôte qui est alors à un stade larvaire très jeune (stade II, en général). La technique d'infestation, observée au laboratoire est très particulière et rappelle celle d'*A. canadensis*. Mise en présence d'un *Barbitistes* immobile, les pattes postérieures repliées vers l'avant selon sa

position coutumière, la mouche lui saute brusquement sur le dos et se cramponne, le corps tourné vers l'arrière, faisant un angle d'environ 30° dans le plan horizontal avec celui de l'hôte. Elle glisse alors tangentiellement, sous le repli de la membrane intersegmentaire unissant deux tergites, dans une région postéro-latérale de l'abdomen, sa trompe avec laquelle elle pratique une perforation d'où suinte généralement une grosse goutte d'hémolymphe. Puis se retournant de manière à placer son corps dans le même sens que celui de l'hôte, les pattes antérieures accrochées au rebord avant du pronotum, les postérieures sur l'abdomen de la Sauterelle, elle s'agrippe vigoureusement tandis qu'elle infléchit son abdomen selon une direction antéro-ventrale. La tarière, agitée de mouvements fébriles, cherche la perforation et la découvre par le contact avec la goutte d'hémolymphe. Si, en effet, on sépare cette goutte en deux masses et qu'on déplace l'une d'elles, il n'est pas rare de voir la femelle essayer en vain d'introduire sa tarière au niveau de la goutte déplacée; ce n'est qu'après bien des hésitations qu'elle finit par retrouver la perforation. De même, lorsque deux mouches pondent successivement sur le même hôte, on peut voir la seconde percer en un lieu avec sa trompe et, après retournement, introduire par erreur sa tarière dans le trou pratiqué par la première, si celui-ci est encore humide. Cependant, un *Barbitistes* badigeonné d'hémolymphe n'empêche pas la femelle de retrouver la perforation, il est vrai après bien des tâtonnements. Cette dernière retrouvée, elle introduit sa tarière et pond plusieurs œufs. L'ensemble des opérations n'excède pas quelques dizaines de secondes. Ce comportement est très constant.

Les réactions de l'hôte, lors d'une première attaque sont faibles : fuite par sauts, frottements énergiques des pattes postérieures contre l'abdomen et finalement immobilisation passive. Lors d'une seconde attaque, le *Barbitistes* se couche généralement sur le dos, les six pattes en l'air. Cette parade est très efficace et provoque l'abandon de la mouche. Une fois cependant, le parasite décontenancé par cette posture a perforé la membrane collaire de l'hôte et pondu deux œufs.

Divers facteurs guidant la mouche dans la reconnaissance de l'hôte ont pu être mis en évidence par des expériences qui seront rapportées plus tard. Le mouvement ne joue qu'un rôle limité. Une mouche pond, et souvent un nombre d'œufs supérieur à la normale, sur un hôte immobilisé par anesthésie ou décapité. La forme et la couleur sont des facteurs plus efficaces. Un *Barbitistes* peint en noir n'est attaqué qu'après un délai assez long.

Le comportement de ponte est très spécifique. Aucun autre hôte expérimenté n'a été attaqué, même s'il s'agit de larves, de même taille et vertes de surcroît, comme celles de *Tettigonia*. On n'a pas plus de succès avec une larve de Sauterelle verte badigeonnée d'hémolymphe de *Barbitistes*.

Par contre, on provoque la ponte si l'on recouvre cette larve d'une peau fraîche de *Barbitistes* de surface suffisante.

Une femelle peut pondre plusieurs fois de file sur le même hôte ou successivement sur différents *Barbitistes*, et plusieurs mouches peuvent pondre successivement sur un hôte déjà infesté. Le nombre d'œufs déposés par une femelle en une seule fois varie de 2 à 20, avec 8 comme nombre moyen. Ce nombre dépend en premier lieu de la patience de l'hôte. Les ovaires des femelles contiennent entre 200 et 250 œufs.

Les œufs non embryonnés, obovales, blancs laiteux, se localisent, du fait même du mode de ponte, dans le sinus péricardique au-dessus du cœur ou dans la portion latéro-dorsale du sinus périviscéral au milieu du tissu adipeux. Quelquefois ils sont emportés par le courant hémolymphatique ou les mouvements des viscères et disséminés dans tout l'hémocœle. La période d'incubation dure environ 12 jours. Au bout de ce laps de temps on peut voir la jeune larve remuer dans l'œuf. Mais, pour une même ponte, il se produit un échelonnement des éclosions et certains œufs mettent jusqu'à 36 jours pour éclore.

La larve I, caractérisée par ses pièces buccales très réduites, mène une vie libre qui n'excède pas 4 ou 5 jours durant lesquels sa taille passe en longueur de 0,5 à 2,5 mm. La larve II a une existence du même ordre. Les exuvies I et II se rencontrent dans le sinus péricardique, témoignage de la fréquente localisation des larves dans cette région de l'hémocœle. La larve III, caractérisée par ses stigmates antérieurs et postérieurs en forme de demi-disque perforé montrant une frange périphérique de papilles respiratoires, exige une dizaine de jours pour arriver au terme de son développement et quitter l'hôte par perforation de la partie dorsale de la membrane collaire.

L'échelonnement des éclosions se traduit évidemment par un décalage dans le développement des larves. Un *Barbitistes* disséqué 30 jours après son infestation montre, outre des larves III à terme, des larves I et II ainsi que des œufs à divers stades de développement. Ce fait se retrouve lors de l'émergence des larves qui peut s'échelonner sur plus de 10 jours. Après ce délai, la mort de l'hôte compromet l'existence des retardataires. La vie endoparasite s'étale donc entre 30 et 45 jours. Les lésions provoquées chez l'hôte sont très faibles, seul l'appareil génital, femelle en particulier, subit un arrêt de développement. Le régime des larves est très probablement plasmophage, peut-être faiblement stéatophage. L'hôte parasité mue normalement, même si la membrane collaire a été perforée au cours d'une intermue. Cette perforation est le traumatisme le plus important, bien que les *Barbitistes* s'en remettent plusieurs fois de suite. Au laboratoire, cependant, cette perforation répétée entraîne la mort; mais dans la nature, il n'est pas rare de rencontrer des *Barbitistes* encore vifs présentant une cicatrice collaire et dont la dissection révèle 6, 7 et même 14 exuvies II. Ce Diptère n'a probablement qu'une génération par an et

passe l'hiver en terre au stade de pupe en diapause. Un certain nombre de larves III sont parasitées alors qu'elles sont encore dans le *Barbitistes* par un Hyménoptère Chalcidien, le *Brachymeria mœrens* (Rusch) (J. C. Léonide, 1963 (2)].

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) J. ARNOUX et G. REMAUDIÈRE, *Bull. Soc. ent. France*, 51, 1946, p. 53-62.

(2) J.-C. LÉONIDE, *Bull. Soc. ent. France*, 68, 1963, p. 26-28.

(3) R. RŒHRICH, *Ann. Épiph.*, 3-4, 1951, p. 478-495.

(4) R. W. SMITH, *Canad. J. Zool.*, 36, 1958, p. 217-262.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Marseille.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action inductrice précoce du mésoderme de l'aire cardiaque sur l'endoderme hépatique de l'embryon de Poulet.* Note (*) de Mme **Nicole Le Douarin**, transmise par M. Étienne Wolff.

Le stade de la détermination de l'endoderme hépatique et la nature de l'inducteur ont été étudiés chez l'embryon de Poulet. Au stade de 5 somites, l'endoderme est déterminé et est capable de fournir une histogenèse hépatique lorsqu'il est greffé dans le mésenchyme propre du foie. Au stade du prolongement céphalique, au contraire, l'endoderme hépatique présomptif ne peut évoluer dans ces conditions sans qu'il soit accompagné du mésoderme correspondant. Entre ce stade précoce et celui de 5 somites le mésoderme de l'aire cardiaque induit l'endoderme qui devient alors réceptif à l'action morphogène de la composante mésenchymateuse du foie.

Dans une Note précédente [1] j'ai décrit des expériences montrant le rôle du mésenchyme hépatique dans le développement des jeunes bourgeons épithéliaux du foie. Ce mésenchyme est nécessaire à l'évolution de l'ébauche endodermique (*fig.* 1). Son action inductrice ne s'exerce cependant que sur une ébauche épithéliale déjà déterminée.

J'ai cherché à quel stade et sous quelle influence s'effectuait cette détermination de l'endoderme.

La méthode expérimentale permettant d'associer *in ovo* l'endoderme hépatique présomptif et le mésenchyme propre du foie a été décrite dans un travail précédent [1]. L'endoderme de l'aire présomptive du foie est isolé par action de la trypsine. Il est greffé chez un hôte (embryon de stade 10 à 12 somites) porteur d'un obstacle situé à un niveau déterminé du territoire hépatique [2]. La greffe étant faite juste en arrière de l'obstacle, l'endoderme évolue dans le mésenchyme hépatique de l'hôte qui n'est pas envahi par ses propres cordons épithéliaux (*fig.* 1 C). L'endoderme, dont les potentialités ont été ainsi étudiées, a été prélevé à différents stades embryonnaires.

1. *Endoderme prélevé aux stades de* 5 *à* 16 *somites.* — Dans 18 cas sur 20, l'endoderme fournit d'abondants cordons hépatiques qui colonisent le mésenchyme. Donc dès le stade 5 somites l'endoderme est déterminé et est capable de subir dans le mésenchyme les processus de maturation qui l'amènent à former des cordons hépatiques. Cet endoderme est déjà localisé, au stade de 5 somites, dans la lèvre antérieure de l'ombilic intestinal.

J'ai alors soumis à l'épreuve l'endoderme des aires hépatiques présomptives avant que la réunion de ces territoires se soit effectuée sur la ligne médioventrale. Elles ont été localisées par Rawles [3] au stade du prolongement céphalique.

2. *Endoderme prélevé entre le stade du prolongement céphalique et celui de la formation des premiers somites* (*fig.* 3 *a*). — Dans 23 cas sur 30, le greffon endodermique s'est uni à l'endoderme de l'hôte sans former de

cordons épithéliaux, ses cellules ne se sont pas différenciées en cellules hépatiques. Par conséquent, on peut conclure qu'aux stades considérés l'endoderme du territoire hépatique présomptif n'est pas déterminé puisqu'il n'est pas capable de subir une histogenèse hépatique sous l'influence du mésenchyme de l'ébauche du foie de l'hôte.

Toutefois, dans sept cas, l'endoderme greffé a fourni des cordons épithéliaux qui ont colonisé le mésenchyme. Les résultats de la série expérimentale suivante permettent d'expliquer ces exceptions.

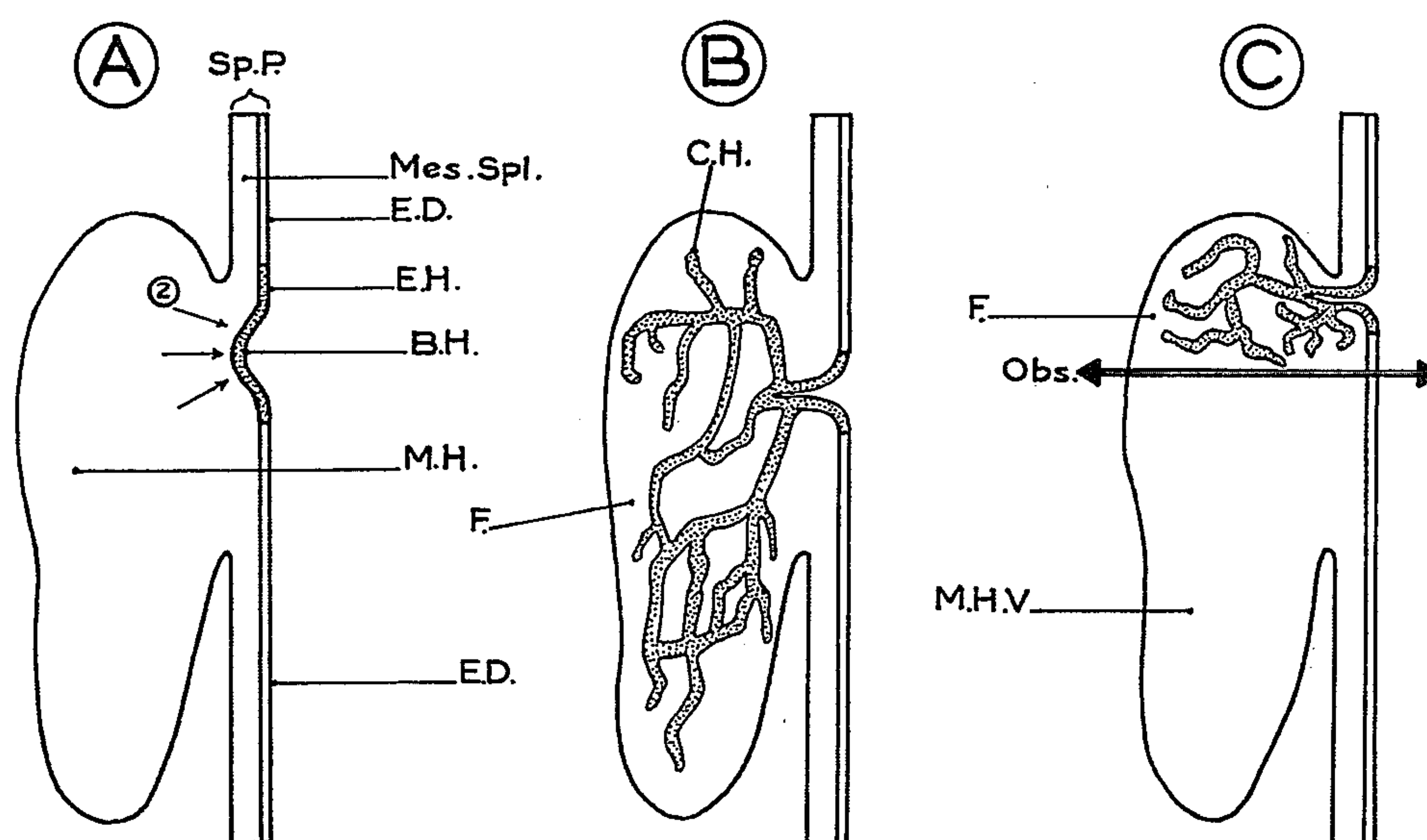


Fig. 1. — Rôle du mésenchyme hépatique dans le développement des bourgeons épithéliaux du foie.

A. Les jeunes bourgeons épithéliaux (B. H.) de l'endoderme hépatique (E. H.) subissent l'influence du mésenchyme hépatique (M. H.). Cette influence symbolisée par les flèches (2) s'exerce sur un endoderme déjà induit. Sp. P., splanchnopleure; Mes. Spl., mésoderme splanchnique; E. D., endoderme digestif.

B. Les bourgeons épithéliaux prolifèrent alors en formant des cordons hépatiques (C. H.) qui envahissent le mésenchyme. Le foie (F.) est ainsi constitué.

C. Un obstacle (Obs.) mis en place avant l'apparition des bourgeons hépatiques fractionne en deux parties le mésenchyme hépatique. Dans la partie antérieure, qui comprend l'endoderme hépatique, il se forme du foie (F.). Dans la partie postérieure, la composante mésodermique (M. H. V.) du foie reste vide de cordons épithéliaux.

Les résultats obtenus suggèrent que l'endoderme subit entre le stade du prolongement céphalique et le stade 5 somites une action inductrice. Lorsque ce processus a eu lieu, l'endoderme hépatique devient sensible à l'action morphogène du mésenchyme propre du foie.

Le rôle du mésoderme de l'aire présomptive hépatique aux stades du prolongement céphalique et de la formation des premiers somites a alors été étudié expérimentalement. L'endoderme et le mésoderme, qui adhèrent

fortement l'un à l'autre, restent soudés et sont greffés en arrière d'un obstacle chez un embryon de 10 à 12 somites.

3. *Greffe de l'endoderme et du mésoderme de l'aire hépatique prélevés entre le stade du prolongement céphalique et celui de la formation des premiers*

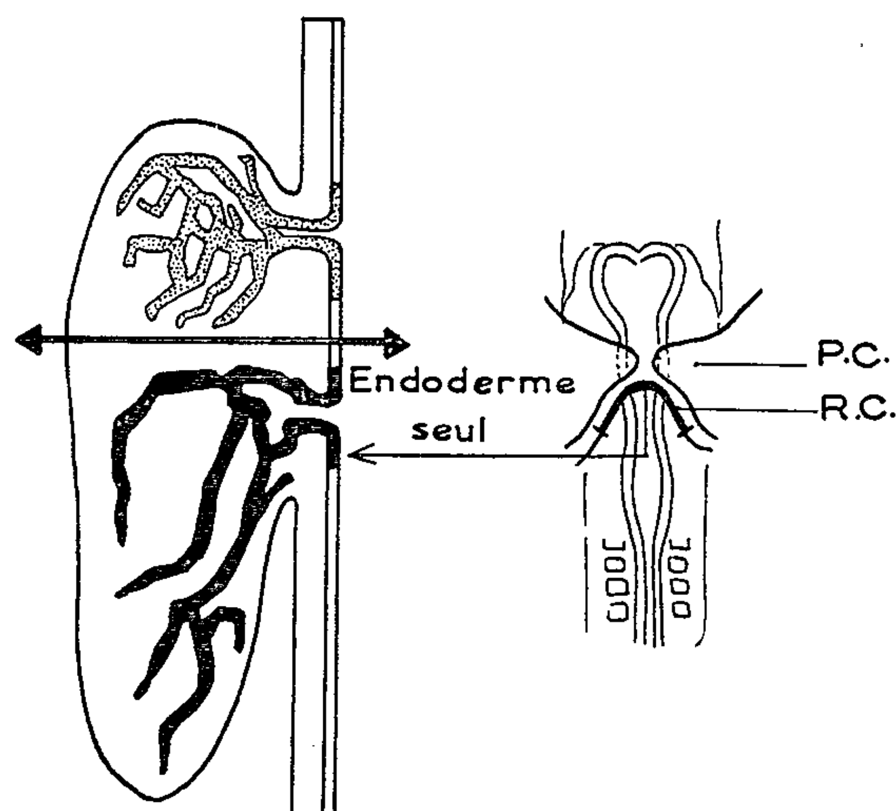


Fig. 2. — Évolution de l'endoderme du repli cardiaque (R. C.) isolé chez un embryon de 5 somites avant la fusion des primordia cardiaques (P. C.) et greffé en arrière d'un obstacle : Formation de cordons hépatiques.

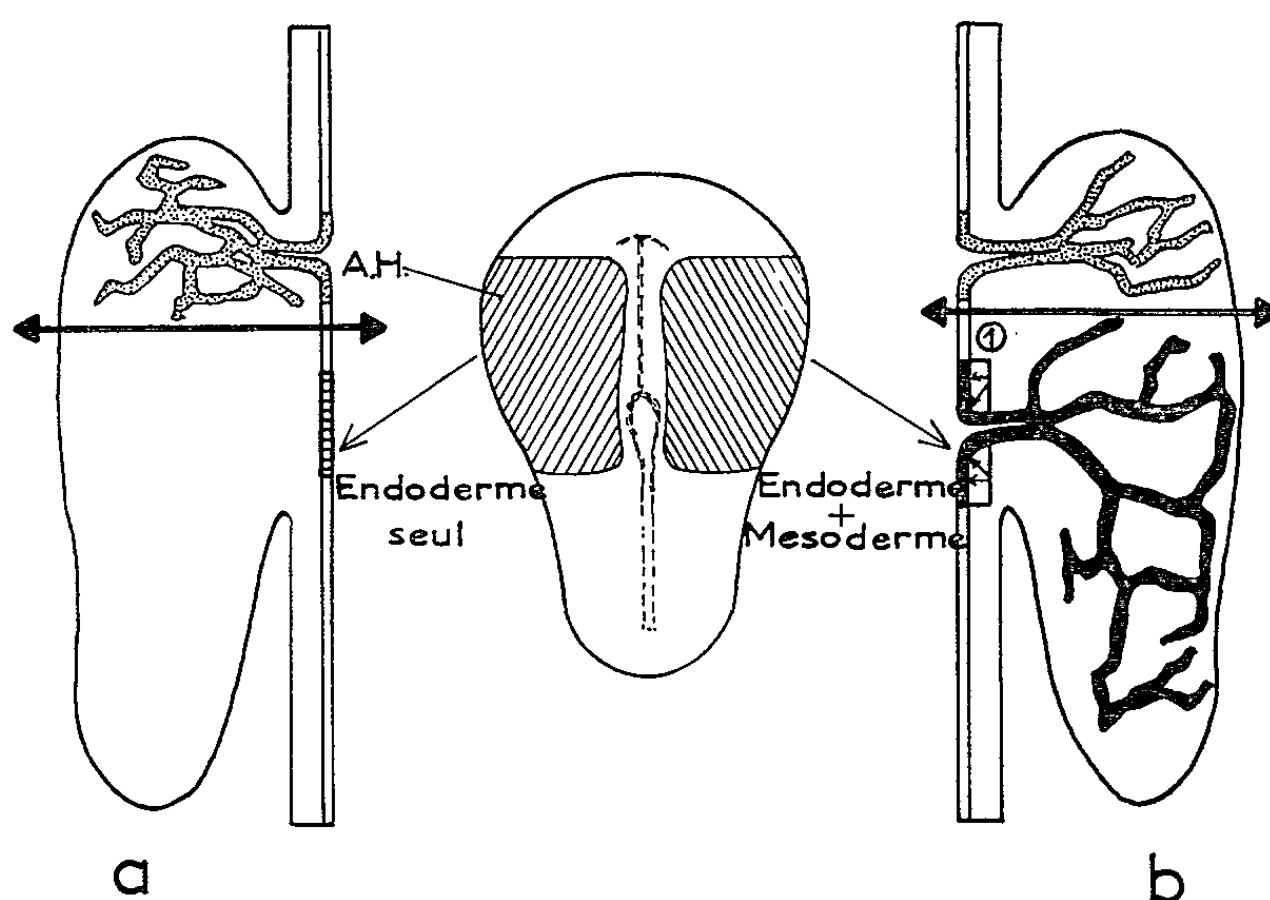


Fig. 3. — Évolution de l'endoderme de l'aire présomptive du foie (A. H.) prélevé au stade du prolongement céphalique et greffé en arrière d'un obstacle.

a. Cet endoderme est greffé seul. Il ne se forme pas de cordons hépatiques dans le mésenchyme de l'hôte. L'endoderme n'est donc pas encore induit à ce stade.

b. Le greffon est constitué de l'endoderme et du mésoderme de l'aire hépatique. Il se forme alors du foie. Donc ce mésoderme induit l'endoderme hépatique présomptif. Les flèches (1) symbolisent ce premier stade de l'induction du foie.

somites (*fig.* 3 *b*). — L'évolution du greffon a pu être étudiée dans 19 cas au 7e jour de l'incubation de l'hôte. Dans 15 cas, l'endoderme du greffon a fourni des cordons hépatiques. Par ailleurs, le mésoderme greffé a fourni du tissu cardiaque qui envahit en partie le mésenchyme hépatique. On sait ([3]) que les territoires présomptifs du cœur et du foie ont la même localisation aux stades considérés. Le mésoderme de l'aire cardiaque est donc l'inducteur initial de l'endoderme hépatique.

Ceci permet d'expliquer les quelques cas de la deuxième série expérimentale qui ont fourni un résultat différent de celui obtenu en règle générale. Il est très vraisemblable que l'histogenèse hépatique observée dans ces cas particuliers est due à un décollement imparfait du mésoderme sous l'action de la trypsine. Si des îlots mésodermiques restent adhérents à l'endoderme et sont greffés avec lui, en arrière d'un obstacle, toutes les conditions nécessaires à la formation de tissu hépatique sont réunies.

Conclusion. — Les expériences réalisées montrent qu'au cours de l'organogenèse du foie, le mésoderme joue à deux reprises un rôle inducteur décisif dans l'évolution de l'endoderme. La première phase inductrice se situe à un stade précoce du développement, avant la fusion des deux ébauches latérales (*fig.* 3); au stade de 5 somites l'ébauche endodermique est déterminée à former du foie. Elle ne peut cependant constituer des bourgeons et des cordons épithéliaux que si elle subit l'influence de la partie mésodermique de l'organe futur (*fig.* 2).

(*) Séance du 29 juillet 1963.

([1]) N. LE DOUARIN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 255.

([2]) N. LE DOUARIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 769.

([3]) M. E. RAWLES, *J. exptl. Zool.*, 72, 1936, p. 271.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du C. N. R. S. et du Collège de France.*)

NEUROANATOMIE. — *Organe cutané particulier des Mormyridés (mormyromaste)*. Note (*) de MM. **Thomas Szabo** et **André Barets**, présentée par M. Alfred Fessard.

Les résultats histologiques de Cordier ([1]) et Gérard ([2]), concernant la structure fine des organes sensoriels spécifiques de la peau des Mormyridés, semblaient avoir mis fin à une longue controverse qui opposait Franz ([3]) et Stendell ([4]). Cordier et Gérard ayant trouvé deux types d'organes, d'ailleurs très semblables (mormyromastes, type I et type II), avaient conclu qu'il s'agissait là d'un même organe neuroglandulaire, à différents stades d'évolution cyclique. Ils présumèrent que le mormyromaste type II représente le stade régressif, la fonte holocrine des cellules sécrétrices.

En recherchant la fonction des organes cutanés spécifiques des Mormyridés, nous avons été amenés à réexaminer la structure microscopique

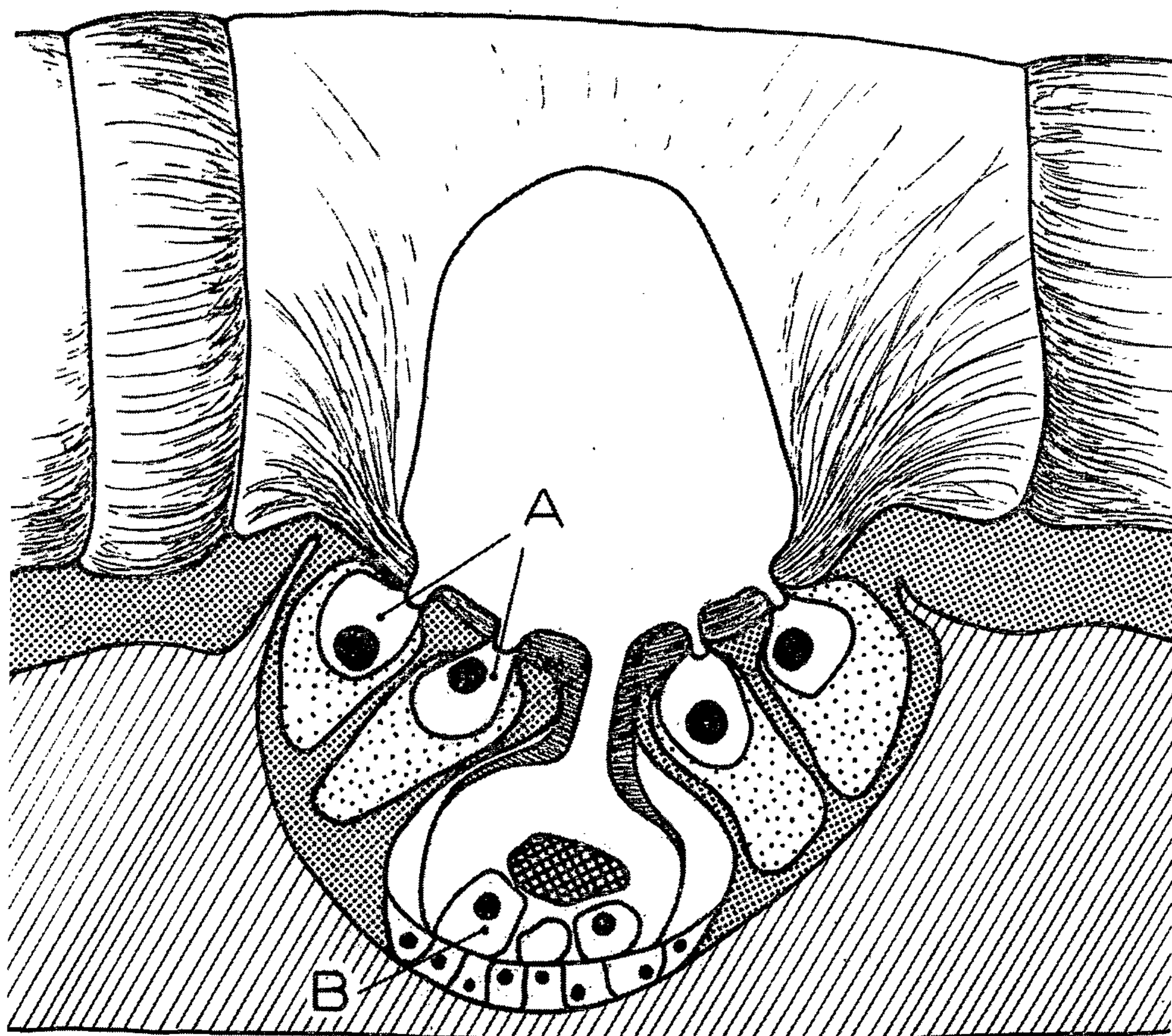


Fig. 1. — Dessin semi-schématique d'une coupe transversale du tégument de *Genyomyrus*. Les deux sortes de cellules sensorielles (A et B) se placent dans la couche épithéliale profonde (en pointillés denses). Noter la structure différente de l'épithélium superficiel au-dessus de l'organe. En quadrillé : statolithe.

du tégument de ces animaux. Nous avons pu constater que la structure des mormyromastes est beaucoup plus compliquée que ne l'avaient supposé les auteurs précédents.

Dans des coupes sériées de la peau de *Genyomyrus* fixée au Bouin, nous avons facilement retrouvé les organes que Cordier avait appelés les mormyromastes type II.

L'organe (*fig.* 1), constitué de deux sortes de cellules sensorielles, se place dans la couche profonde de l'épithélium, à la base d'une cavité

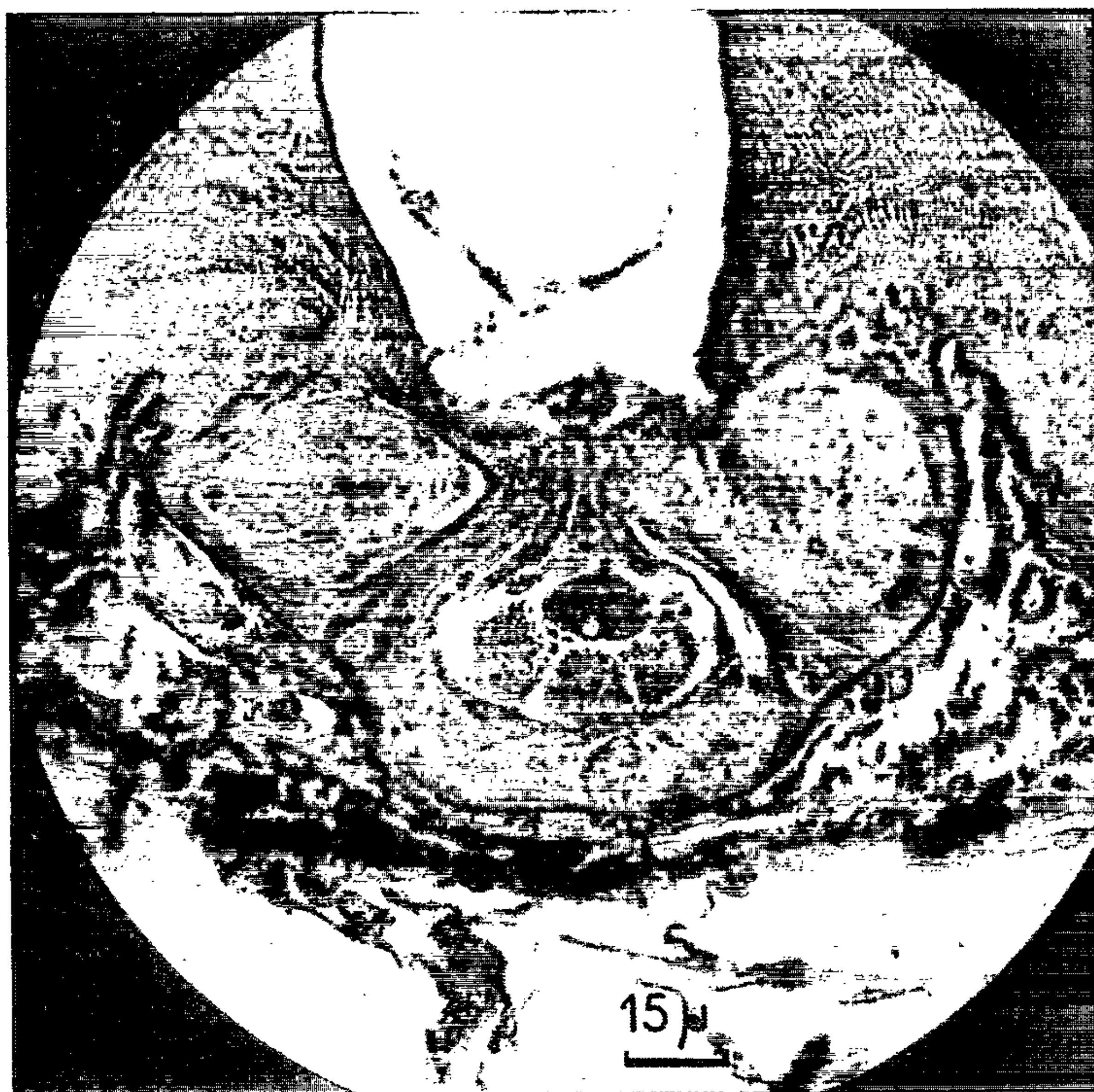


Fig. 2. — Micrographie d'une coupe transversale d'un mormyromaste type II. La coupe ne permet de voir qu'une cellule A (*celle de droite*) en contact avec la cavité. *Au milieu :* trois cellules B qui portent un statolithe.

remplie d'une substance gélatineuse transparente. Des cellules (A), relativement grandes, sont disposées en couronne à la base de cette cavité avec laquelle elles sont en contact direct. Tout au fond, au milieu de cette couronne, la cavité présente une petite ouverture qui conduit à un sac au fond duquel — sur un tapis de cellules de soutien — quatre ou cinq cellules sensorielles (B) sont solidement fixées. Leur sommet porte une masse de structure alvéolaire (*fig.* 2). La couche épithéliale superficielle s'amincit au-dessus de chaque organe; cependant, la cavité n'a pas d'ouverture vers l'extérieur. Cet amincissement a pour conséquence une dépression du tégument qui, à l'état frais, est rempli d'un bouchon visqueux.

Nous nous trouvons ici en face d'un organe composé de deux sortes de cellules sensorielles, la première évoquant l'image des cellules « en bouteille » de l'ampoule de Lorenzini; la seconde, l'image des *Knollenorgane* de Franz, à la différence que ces dernières cellules du mormyromaste portent un statolithe. Les deux types de cellules sensorielles ont le même rapport avec la surface et sont vraisemblablement sensibles aux mêmes stimulus. Comme nous sommes enclins à admettre que ces deux sortes de cellules, en raison de leur constitution dissemblable, réagissent différemment aux mêmes stimulus, nous supposons qu'une certaine différenciation du message sensoriel se réalise au niveau de l'articulation récepteur-terminaisons nerveuses.

En opposition avec Cordier, nous pouvons dire en résumé que le mormyromaste type II n'est en aucune façon un organe glandulaire et que les cellules « en fonte holocrine » ne sont pas des cellules en régression, mais simplement des cellules sensorielles d'un type particulier.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) R. CORDIER, *Amer. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 68, 1937, p. 77.

(2) P. GÉRARD, *Inst. Roy. colon. Belge*, 11, 1940, p. 212.

(3) V. FRANZ, *Zool. Jahrb. Abt. Anat.*, 42, 1920, p. 91.

(4) W. STENDELL, *Z. Wiss. Zool.*, 115, 1916, p. 650.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse et d'Électrophysiologie du C. N. R. S., Paris* et *Laboratoire de Biologie animale du P. C. B., Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Sur la présence de dopamine dans le système nerveux et ses relations avec la décarboxylation de la dioxyphénylalanine chez le Mollusque* Helix pomatia. Note (*) de M. **Jean Cardot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La dopamine est caractérisée, par chromatographie sur papier, dans le tissu nerveux du Mollusque *Helix pomatia*. Le tissu nerveux décarboxyle activement la dopa, de même que le tissu cardiaque, cependant ce dernier possède une forte activité dopa-oxydasique qui peut être rendue responsable de la faible teneur, sinon de l'absence, de dopamine dans le cœur.

La présence de catécholamines dans le tissu nerveux des Mollusques a été envisagée. Coujard-Champy ([1]) attribue à une substance du type adrénaline la réduction de l'iodure d'osmium au niveau de certains neurones d'*Helix nemoralis* et de *Cardium edule*. Ostlund a signalé ([2]) chez les Mollusques, l'existence d'une catécholamine qu'il a appelé « catéchol 4 » et Kerkut et Walker, à la suite d'essais pharmacologiques ([3]), pensent que la dopamine a un rôle possible comme « composant inhibiteur » dans les neurones centraux d'*Helix aspersa*. L'objet de notre travail avait pour but de contrôler la présence éventuelle de la dopamine dans le tissu nerveux du Mollusque *Helix pomatia* — chez qui nous avions déjà caractérisé la 5-hydroxytryptamine ([4]) et la tryptamine ([5]) —, par chromatographie sur papier, et de montrer que les tissus nerveux et cardiaque de cet Invertébré décarboxylent la dioxyphénylalanine (dopa) qui constitue ainsi le précurseur immédiat de la dopamine.

Méthodes. — *a. Recherche de la dopamine.* — 25 ganglions avec leurs nerfs efférents, ainsi que 25 cœurs sont prélevés, lavés rapidement au Ringer, essorés et pesés. Ils sont alors homogénéisés, au Potter refroidi, en présence d'acétone contenant 2,5 % d'acide chlorhydrique N et 0,025 % d'acide ascorbique (antioxydant). Après centrifugation, le culot étant repris deux fois de suite par le même solvant, les extraits acétoniques sont évaporés sous vide à 20°C. L'extrait sec est repris par l'eau et traité par « l'amberlite GG 50 », forme H^+; l'éluat de la résine par l'acide acétique 4 N est additionné de deux gouttes de bisulfite de soude à 35-36° Bé (antioxydant) — qui ne gêne pas la réaction utilisée par la suite pour le dosage —, et évaporé sous vide. Le résidu est repris par l'eau et chromatographié sur papier « Whatman n° 3 MM » par les mélanges butanol-acide acétique-eau (7-1-2) ou 2-butanone-acide propionique-eau (75-25-30), ou butanol-saturé de HCL N, en même temps que des témoins de dopamine, d'adrénaline et de nor-adrénaline. Les chromatogrammes sont révélés par le réactif d'Arnow au nitrite-molybdate de soude.

Pour le dosage, les extraits de tissu nerveux ou cardiaque sont préparés comme précédemment et dosés colorimétriquement au moyen de la méthode préconisée par Rolland, Lasry et Lissitzky ([6]) pour le dosage

de la dopa, utilisant la réaction au nitrite-molybdate d'Arnow (lecture de la densité optique à 500 mμ au spectrophotomètre électronique (« Jobin-Yvon », cuves de 1 cm).

b. Décarboxylation de la dopa. — 25 ganglions et 25 cœurs sont prélevés, pesés après lavage et essorage, puis homogénéisés avec un tampon phosphate 0,067 M, pH 7,4 à raison de 6 ml pour 1 g de tissu. Les homogénéisats sont ensuite incubés en présence de DL-dioxyphénylalanine (4 mg pour 1 g de tissu), de phosphate de pyridoxal (200 μg pour 1 g de tissu) suivant deux modalités différentes :

1° sous azote et en présence de Marsilid (iproniazide) inhibiteur de l'aminooxydase (500 μg pour 1 g de tissu;

2° sous air sans Marsilid.

Après 4 h d'incubation à 30°C les préparations sont déprotéinisées par l'acétone acide en présence d'acide ascorbique. Les extraits sont préparés comme il est écrit plus haut, puis chromatographiés, après avoir été déposés sur une ligne de départ, ou bien dosés par colorimétrie.

Résultats. — Ils sont exposés dans le tableau suivant, en microgrammes de dopamine par gramme de tissu.

	Ganglions nerveux.	Tissu cardiaque.
Taux normal de dopamine (μg)	2-4	Pas décelée
Après incubation sous azote avec du Marsilid (μg)	320-350	210-225
Après incubation sous air sans Marsilid (μg)	338	220

On constate, tout d'abord, par chromatographie, que la dopamine est normalement présente dans le tissu nerveux; elle est différenciée de l'adrénaline et de la nor-adrénaline. Nous ne l'avons pas décelée dans le tissu cardiaque, mais une méthode de haute sensibilité comme la spectrophotofluorométrie permettrait probablement de la caractériser.

Le tissu nerveux décarboxyle activement la dopa en dopamine; les nombres exprimés sont certainement déficitaires si l'on considère que 1 g de ganglion ne représente pas 1 g de tissu nerveux, les gaines conjonctives constituant une forte part du poids total et ne pouvant être éliminées. Le tissu cardiaque décarboxyle également la dopa. L'activité décarboxylante, dans l'un et l'autre tissus, est équivalente en présence ou en l'absence d'air, et l'adjonction de Marsilid n'affecte pas les taux d'amine formée. Or, nous savons (expérience non publiée) que l'activité aminoxydasique est assez faible vis-à-vis de la 5-hydroxytryptamine, par exemple, au niveau des différents tissus de l'Escargot. Si le catabolisme de cette amine indolique passe par une autre voie que la voie oxydative catalysée par l'aminoxydase, il est plus vraisemblable que celui de la dopamine passe par une oxydation catalysée par la dopa-oxydase. En effet, les préparations de tissu cardiaque brunissent rapidement tandis que celles de tissu nerveux ne se colorent pas. Dans les conditions réalisées au cours de nos expériences, l'activité de la dopaoxydase se manifesterait seulement sur le

substrat dopa qui se trouve en excès, alors que, dans les conditions physiologiques normales, la faible concentration en substrat liée à une forte concentration en enzyme oxydante, empêcherait l'apparition de dopamine décelable par la technique que nous utilisons.

En résumé, le tissu nerveux normal d'*Helix pomatia* renferme de la dopamine qui peut provenir de la dopa, celle-ci pouvant être activement décarboxylée *in vitro* par ce tissu. Le tissu cardiaque est également capable de décarboxyler cet aminoacide, mais, normalement, il ne contient pas de dopamine révélable par la technique utilisée. Il est possible que cette faible teneur cardiaque soit liée à la présence de dopa-oxydase très active dans le cœur, et peu abondante, sinon absente, dans le tissu nerveux.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) C. Coujard-Champy, *C. R. Ass. Anat.*, 34, 1947, p. 128.
(2) E. Ostlund, *Acta Physiol. Scand.*, 31, 1954, p. 1.
(3) G. A. Kerkut et R. J. Walker, *Comp. Biochem. Physiol.*, Grande-Bretagne, 3, 1961, p. 143.
(4) J. Cardot et J. Ripplinger, *J. Physiol.*, France, 55, 1963, p. 217.
(5) J. Cardot, *C. R. Soc. Biol.*, 1962 (sous presse).
(6) M. Rolland, S. Lasry et S. Lissitzky, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1065.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Besançon.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Nouvelles remarques sur l'état utérin de « non-réceptivité »*. Note (*) de M. **Alexandre Psychoyos**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez la Ratte dont l'ovulation est provoquée par les gonadotrophines, un apport progestéronique précédant le coït empêche la réalisation de l'ovoimplantation. Il est suggéré que, dans ces conditions, il y a installation précoce de l'état utérin de « non-réceptivité » qui normalement ne se manifeste qu'à partir du 6e jour de la gestation.

Selon les résultats apportés dans notre Note précédente [1], l'accomplissement prématuré des conditions optimales pour l'ovoimplantation aurait comme conséquence l'installation précoce d'un état utérin de « non-réceptivité ». Un apport progestéronique précédant l'œstrus perturberait-il l'évolution isochrone des deux paramètres : œuf-endomètre ?

Des rattes Wistar normales de 140 g ont reçu, indépendamment de leur cycle [2], 10 U. I. de PMSg par voie sous-cutanée et 48 h plus tard, par la même voie, 10 U. I. de HCG. A la suite de cette dernière injection, les femelles ont été mises aux mâles et 20 h environ plus tard leurs frottis vaginaux ont été examinés. L'horaire respecté permettait la détection de spermatozoïdes entre 10 et 12 h du matin (1er jour de la gestation). Une partie de ces animaux avait reçu, depuis l'injection de PMSg 2 mg de progestérone par jour.

Sur un total de 50 animaux traités par des gonadotrophines, 26 ont présenté des spermatozoïdes (*voir* tableau I). Seuls ces animaux ont été retenus pour la suite de cette expérience. Les animaux traités par la progestérone ont reçu cette hormone jusqu'au 2e jour de la gestation inclus.

TABLEAU I.

Nombre d'animaux (*).	Traitement.	Nombre d'animaux avec spermatozoïdes.	avec des œufs fécondés (2e jour de la gestation).	avec nidations (9e jour de la gestation).
25.........	-	16	11	9
25.........	2 mg de progestérone par jour	10	8	0

(*) Rattes cycliques traitées par des gonadotrophines (*voir* texte).

Chez tous les animaux, le 2e jour de la gestation, pour déceler la présence des œufs fécondés, l'un des oviductes a été prélevé sous anesthésie à l'éther. Le 9e jour de la gestation, tous les animaux ont subi une laparatomie exploratrice. Ceux qui n'avaient pas nidé ont été sacrifiés et l'on a recherché les œufs libres dans l'oviducte et la corne intacte.

Ainsi qu'il ressort du tableau I, sur 16 animaux témoins, 11 possédaient au 2e jour des œufs fécondés dans l'oviducte. Parmi ces animaux,

9 ont présenté des nidations normales vérifiées au 9ᵉ jour. Sur 10 animaux traités par la progestérone, des œufs fécondés normaux ont été trouvés dans l'oviducte chez 8 au 2ᵉ jour. Cependant, aucun de ces animaux ne présentait de nidation au 9ᵉ jour de la gestation. Des œufs libres n'ont été trouvés, ni dans l'utérus, ni dans l'oviducte intact. Il est à signaler que l'utérus de ces derniers animaux ressemblait par son hypertrophie et sa forte vasodilatation, aux cornes pseudogravides d'une gestation plus avancée.

Commentaires. — Dans les conditions de nos expériences, l'ovulation et la fécondation ont eu lieu normalement. Chez les animaux traités par la progestérone, c'est l'implantation qui a fait défaut. L'absence d'œufs libres dans l'utérus ou l'oviducte au moment du sacrifice montre qu'il ne s'agit pas d'un effet « tube locking » ou d'un retard de nidation.

Il a été signalé que l'ovulation, la fécondation et l'évolution ovulaire asynchrone peuvent se produire au cours d'une phase lutéinique (3). Il semble cependant que la superimplantation ne peut s'obtenir que dans des cas où la réalisation de la période de sensibilité maximale a été annulée [(4), (5)] ou suspendue (6). Nous avons pu obtenir expérimentalement des superimplantations par le transfert des blastocystes chez des animaux présentant une grossesse déjà en évolution (4). Quelques blastocystes étrangers ont pu s'implanter chez certains de ces animaux castrés au 2ᵉ jour de la gestation et traités depuis par la progestérone, mais non chez d'autres castrés au 5ᵉ jour et traités de la même façon. On peut supposer que, dans le premier cas, la réalisation des conditions optimales a été incomplète ou plutôt limitée à certaines parties des cornes utérines. L'offre insuffisante d'œstradiol a probablement permis, ici encore, la nidation du premier lot des blastocystes par le développement d'une sensibilité régionale [(5), (6), (7)]. D'autres régions, n'ayant pas présenté une telle sensibilité, ont continué ainsi à être aptes à héberger les blastocystes non implantés et à répondre, le cas échéant, au stimulus ovulaire. Une telle hypothèse expliquerait les raisons pour lesquelles, au cours des expériences mentionnées (4), les blastocystes transférés n'ont pu se nider que chez des animaux ayant présenté une implantation asynchrone de leurs propres œufs.

Normalement l'ensemble hormonal qui détermine, d'une part l'apparition des conditions optimales pour l'ovoimplantation et, d'autre part, l'état consécutif de « non-réceptivité », s'accomplit, de toute évidence, dans l'après-midi du 4ᵉ jour de la gestation. Il consiste en une préparation progestéronique minimale à laquelle doit s'ajouter une quantité infime (8) d'œstrogène. Tout procédé ayant comme but de s'opposer à cette intervention conduit à l'ajournement de l'ovoimplantation [(9), (10)]. Au contraire, une fois cette intervention réalisée, l'endomètre présente deux phases successives. Une première de sensibilité optimale, une seconde de « non-réceptivité » (1).

Au cours des expériences dont nous apportons les résultats dans la présente Note, nous pensons avoir créé, expérimentalement et bien avant que l'œuf n'affronte l'utérus, l'ensemble des conditions défavorables que le milieu utérin manifeste vis-à-vis de l'œuf libre à partir du 6e jour d'une gestation ou d'une pseudogestation normale. Ainsi, une phase lutéinique artificielle, précédant l'ovulation serait nuisible, non seulement par son effet antiovulatoire, mais encore par une perturbation de la corrélation étroite entre l'âge du blastocyste et l'état de l'endomètre exigé par le processus de l'ovoimplantation.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1153.

(2) R. E. Fowler et R. G. Edwards, *J. Endocrin.*, 15, 1957, p. 374.

(3) R. G. Edwards et R. E. Fowler, *J. Endocrin.*, 17, 1958, p. 223.

(4) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1504.

(5) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 775.

(6) A. Psychoyos, J.-J. Alloiteau et G. Acker, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4980.

(7) K. Yoshinaga, *J. Reprod. Fert.*, 2, 1961, p. 35.

(8) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1616.

(9) A. Psychoyos et J.-J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.*, 156, no 1, 1962, p. 46.

(10) A. Psychoyos, *J. Endocrin.* (sous presse).

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude de la réaction biphasique des cellules neuro-sécrétoires du noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel chez le Cobaye mâle adulte castré bilatéralement.* Note (*) de MM. **Julien Barry, Jean Léonardelli, Gérard Lefranc, Marc Mazzuca** et **Jean-François Torre** [1], présentée par M. Robert Courrier.

La castration bilatérale détermine chez le Cobaye mâle adulte une réaction biphasique des cellules du noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel (NHLDI). Dans un premier stade (entre la 24e et la 54e heures environ), on observe une augmentation notable de la charge glandulaire moyenne, avec un maximum de l'ordre de 80 %, qui se situe entre les 24e et 30e heures. Dans un second stade, qui débute vers le 4e jour, on observe une diminution progressive de la charge glandulaire moyenne. Cette diminution, déjà très sensible vers le 10e jour où elle est de l'ordre de plus de 50 %, paraît s'accuser progressivement au cours des semaines et des mois suivants et atteindre 85 % vers les 6e-7e mois. Ces modifications semblent conformes à l'hypothèse, formulée précédemment, d'une intervention des cellules du NHLDI dans l'élaboration d'un neurotransmetteur hypothalamique contrôlant la fonction gonadostimulante B préhypophysaire.

Les observations rapportées dans cette Note confirment et précisent les résultats préliminaires présentés dans une Note antérieure [2]. Elles ont été faites sur un ensemble de 155 cobayes mâles adultes, répartis en trois groupes :

Premier groupe. — Trois séries de 10 mâles adultes normaux, servant de témoins. Les animaux de ces séries ont été sacrifiés par petits groupes à diverses périodes de l'année, certains de ces animaux étant isolés avec d'autres mâles, d'autres laissés en compagnie de femelles.

Deuxième groupe. — Dix séries de 10 mâles adultes chacune, les animaux de ces séries ayant été sacrifiés (à diverses périodes de l'année), 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54 et 72 h après castration bilatérale.

Troisième groupe. — Trois séries de 10, 6 et 9 animaux, sacrifiés respectivement 10 jours, 1 mois et 6-7 mois après castration bilatérale.

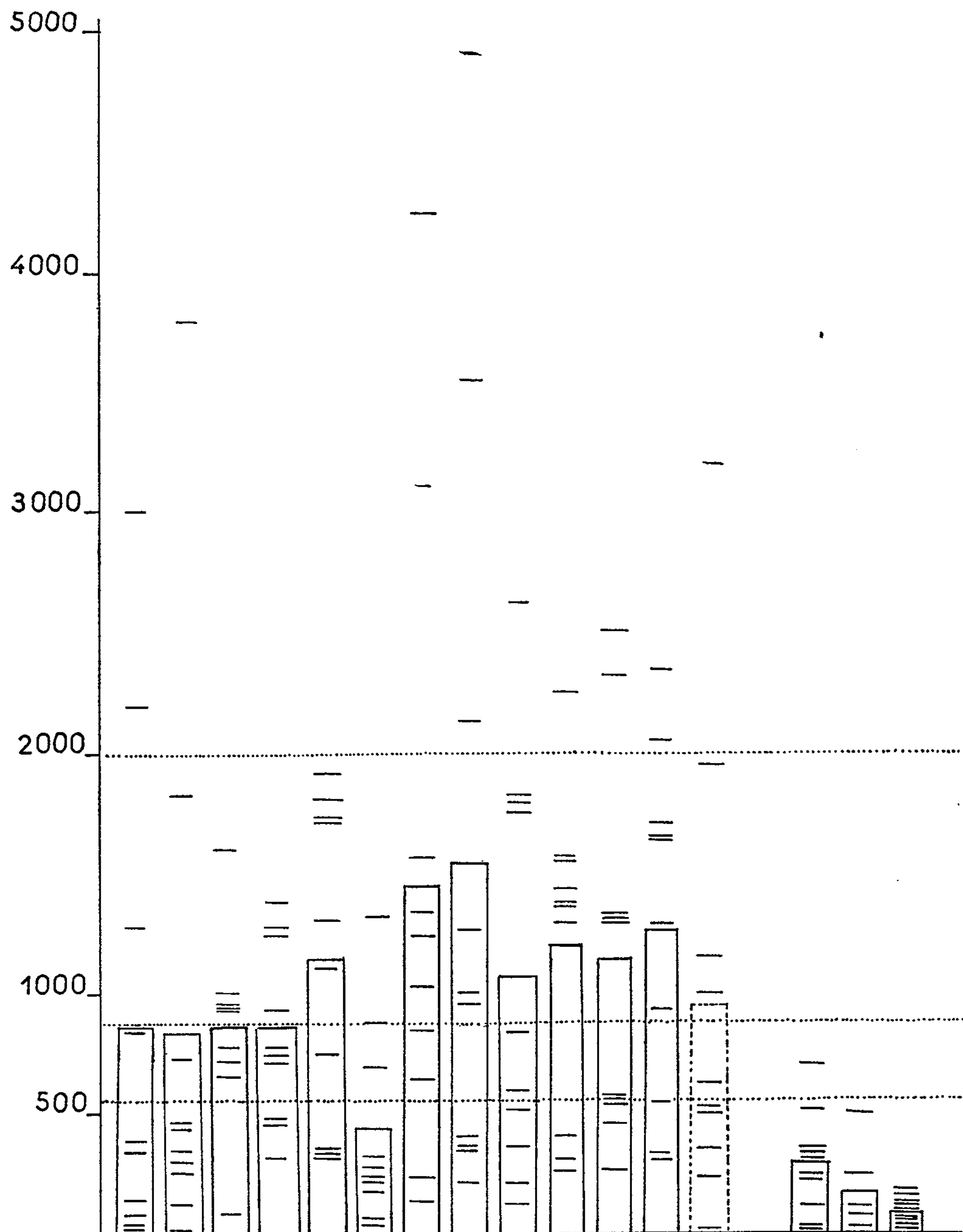
Pour tous ces animaux nous avons, sur coupes sériées totales du diencéphale, compté le nombre de cellules neurosécrétoires du noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel en état de charge glandulaire et évalué, qualitativement, les types fonctionnels prédominants.

Nos observations peuvent se résumer comme suit :

— Dans le premier groupe (témoins) la charge glandulaire moyenne est de 833, avec des nombres extrêmes de 3 800 et de 1. Ces nombres, par rapport à nos précédentes observations, appellent les commentaires suivants :

— la variabilité individuelle paraît nettement plus grande chez les mâles que chez les femelles (2 160 à 11 chez 56 femelles normales);

— la charge glandulaire moyenne semble significativement plus élevée chez les mâles que chez les femelles (de l'ordre de 560 chez 50 femelles normales). Elle est également plus élevée que la moyenne que nous avions



Variations de la charge glandulaire moyenne des cellules neurosécrétoires du NHLDI chez le Cobaye mâle adulte castré bilatéralement.

En ordonnées, nombres de coupes de cellules en état de charge glandulaire. La charge glandulaire moyenne pour chaque série est indiquée par la hauteur du rectangle correspondant; les valeurs individuelles par les traits horizontaux. *De gauche à droite :* témoins (3 séries de 10); animaux castrés depuis 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48 et 54 h; animaux castrés depuis 3 jours (rectangle tracé en tirets), depuis 10 jours, depuis 6 mois et, enfin, depuis 7 mois.

Le pointillé horizontal inférieur indique la charge glandulaire moyenne observée chez 50 femelles adultes normales cycliques; le second pointillé horizontal indique la charge glandulaire moyenne, sensiblement plus élevée, observée chez les 30 mâles témoins; le troisième pointillé enfin indique la limite au-dessous de laquelle se situent 90 % environ des valeurs individuelles.

admise précédemment. Ce fait paraît dû à ce que les mâles témoins laissés en compagnie de femelles présentent des charges glandulaires plus élevées que les mâles isolés, de même que des images fonctionnelles plus actives. Nous nous proposons de faire prochainement une étude comparative de ces charges sur un nombre plus important de mâles isolés ou en compagnie de femelles.

— Dans le deuxième groupe (animaux sacrifiés entre 6 et 72 h après castration) la charge glandulaire moyenne (peu modifiée à la 6e heure, nettement augmentée à la 12e et diminuée à la 18e heure) présente une élévation très sensible de la 24e à la 54e heures (moyenne de 1 257 pour 60 animaux) avec des maximums à 1 452 (24e heure) et 1 525 (30e heure). C'est dans ces deux dernières séries que la variabilité est la plus marquée (de 4 256 à 152 et de 4 908 à 220). Il est à noter que l'élévation de la charge glandulaire moyenne résulte d'une augmentation de la fréquence des charges individuelles supérieures à 2 000 et de l'importance de certaines de ces charges. Toutefois, dans les mêmes séries, des valeurs individuelles relativement basses peuvent encore s'observer; par conséquent, la castration à court terme ne réalise pas, comme nous avions tendance à le penser précédemment, une synchronisation fonctionnelle étroite des animaux d'une même série.

— Dans le troisième groupe (25 animaux sacrifiés entre 10 et 210 jours après castration) on observe, à la fois, une baisse notable de la charge glandulaire moyenne (300 à 10 jours, 185 à 1 mois, 103 à 6 mois, 87 à 7 mois), et une réduction considérable de la variabilité individuelle intra-série (qui passe de 710 à 22 à 10 jours à moins de 200 à 6-7 mois). A long terme la castration paraît donc réaliser une synchronisation fonctionnelle croissante des animaux d'une même série.

Les modifications précédentes semblent devoir s'interpréter comme liées à une réaction d'activation des cellules du NHLDI à la suite de la castration, celle-ci agissant vraisemblablement en supprimant la rétroaction des androgènes d'origine gonadique sur certaines des structures hypothalamiques conditionnant l'élaboration et la cession préhypophysaire d'ICSH.

L'aspect biphasique de la réaction des cellules du NHLDI à la castration nous paraît par ailleurs susceptible de fournir la base de tests biologiques permettant l'étude de l'action (à court et à long terme) de certaines substances (hormones, neuroplégiques, etc.) ou de certaines interventions (implantations hormonales localisées, lésions stéréotaxiques, épiphysectomie, etc.) sur l'activité de l'axe hypothalamo-préhypophyso-testiculaire.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mme G. Rodriguez.

(2) J. Barry et J. F. Torre, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4366.

(*Laboratoire d'Histologie II, Faculté de Médecine, Lille.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude histophysiologique de la sécrétion de prolactine chez les Rattes séniles.* Note (*) de MM. **Pierre Aschheim** et **Jean-L. Pasteels**, présentée par M. Robert Courrier.

L'hypersécrétion de prolactine, qui a été décrite précédemment chez les Rattes séniles, peut être attribuée à la stimulation élective des cellules érythrosinophiles de l'hypophyse. Ces mêmes éléments subissent très fréquemment une croissance tumorale. On observe, en effet, toutes les transitions entre les « adénomes chromophobes » signalés par de multiples auteurs chez les vieilles rattes, et des cellules à prolactine typiques. Il est vraisemblable que cette stimulation des cellules érythrosinophiles soit due à un relâchement du contrôle de l'hypophyse par l'hypothalamus.

La plupart de nos rattes de souche Wistar, âgées de plus de deux ans, présentent, soit des pseudogestations à répétition (1), soit un état d'œstrus permanent. Or, dans l'une comme dans l'autre de ces éventualités, ces rattes séniles manifestent une hypersécrétion de prolactine. Dans le premier cas, celle-ci conditionne la pseudogestation, tandis que chez les femelles en œstrus permanent, on peut la révéler en administrant LH. 2 μg de cette hormone provoquent l'ovulation qui est suivie d'une pseudogestation typique (2).

Les modifications histologiques subies par l'hypophyse offrent évidemment chez ces animaux un grand intérêt. On a décrit de longue date l'apparition d'adénomes hypophysaires au cours de la sénescence chez le Rat [(3) à (7)]. Il était toutefois intéressant de préciser les rapports entre ces tumeurs, les modifications du cycle œstral et la sécrétion de prolactine. A l'heure actuelle, la mise en évidence des cellules responsables de cette sécrétion n'offre aucune difficulté chez le Rat [(8) à (10)]. Leur évolution chez la ratte sénile méritait donc d'être suivie.

Dans ce but, nous avons soumis à l'examen histologique l'hypophyse de 22 rattes présentant des pseudogestations à répétition et celle de trois rattes de même type, mais castrées depuis un mois. Nous avons en outre étudié l'hypophyse de trois animaux sacrifiés en œstrus permanent et celle de deux vieilles rattes dont les ovaires et le tractus génital étaient atrophiés. Les cellules à prolactine ont été différenciées des autres catégories cellulaires par la technique tétrachrome utilisée par l'un de nous précédemment [(8) à (10)]. Par cette technique, on confère aux cellules à prolactine une affinité élective pour l'érythrosine; elles apparaissent en rouge ou en rose et tranchent sur les cellules acidophiles classiques, ou α, qui prennent une teinte jaune, tandis que les différentes formes glycoprotidiques se colorent en bleu ou en violacé. Soulignons à ce propos que chez le Rat, la distinction entre les deux formes gonadotropes et les cellules thyréotropes n'est pas toujours aussi aisée par cette méthode, si bien que l'étude de ces éléments chez nos femelles séniles ne nous a pas permis jusqu'à présent

d'observer à leur niveau des variations nettement démonstratives. Nous pouvons cependant affirmer que, chez aucune des femelles examinées, nous n'avons relevé la présence de cellules gonadotropes vacuolaires telles qu'elles ont été décrites accessoirement par Wolfe ([11]). L'hypophyse des trois animaux castrés montre des cellules de castration.

Par contre, les cellules à prolactine et les cellules α manifestent des modifications spectaculaires qui se retrouvent de manière constante chez tous nos animaux. Elles offrent un aspect très comparable chez toutes les rattes séniles quel que soit l'état de leur tractus génital au moment du sacrifice. Chez tous les animaux, en effet, on observe une involution plus ou moins accusée des cellules α. Ce fait semble concorder avec les observations de Wolfe qui, en 1943 déjà, avait signalé que les cellules « acidophiles » se raréfiaient à mesure que le rat avance en âge. Mais les modifications subies par les cellules à prolactine sont beaucoup plus intéressantes à considérer. Elles apparaissent extrêmement nombreuses et nettement hypertrophiées. Leur état de stimulation est comparable, y compris chez les castrats, à celui qu'on observe chez des femelles en fin de gestation. Parfois même, l'aspect de l'hypophyse apparaît comparable à celui de femelles en lactation. Comme dans ces états, les cellules à prolactine montrent une forte surcharge en ribonucléines cytoplasmiques et un appareil de Golgi hypertrophié. De plus, comme dans les états d'hyperactivité de ces éléments, leur teneur en grains de sécrétion est le plus souvent réduite.

Chez ces animaux, nous avons relevé en outre l'existence de véritables tumeurs hypophysaires dont la taille apparaît très variable. A leurs stades apparemment initiaux, elles se présentent sous l'aspect d'adénomes uniques ou multiples dans une même hypophyse, mais bien circonscrits et formés de cellules à prolactine exclusivement. Les éléments, qui les composent, ne diffèrent en effet des cellules à prolactine normales que par leur hypertrophie plus massive et par la taille géante et la structure souvent monstrueuse de leurs noyaux; mais leur cytoplasme apparaît bourré des mêmes granulations érythrosinophiles. Tous les stades de transition peuvent toutefois s'observer entre ces adénomes à cellules à prolactine typiques et des tumeurs beaucoup plus volumineuses, d'aspect anarchique, dont les cellules ne contiennent plus de grains de sécrétion et qui finissent par envahir l'hypophyse presque en totalité. En outre, comme toutes les hypophyses, apparemment indemnes de tumeurs décelables au premier examen, contiennent de petits amas de cellules à prolactine géantes à noyau monstrueux, il nous apparaît vain de vouloir préciser la fréquence de ces adénomes.

Nous pouvons donc conclure que chez toutes les rattes séniles sans cycle œstral régulier dont nous avons examiné l'hypophyse, les cellules à prolactine manifestent une hypertrophie massive et peuvent former des

adénomes atteignant fréquemment un grand développement. Comment expliquer la stimulation de ces éléments? Suivant la théorie défendue par Everett, l'hypothalamus exercerait normalement une inhibition sur l'activité des cellules à prolactine; ces éléments sécréteraient lorsqu'est levée cette inhibition. Les résultats livrés à la fois par les greffes ([12]) et par les cultures d'hypophyse [([13]), ([14])] étayent indubitablement cette théorie car dans ces conditions la glande sécrète beaucoup plus de prolactine qu'en situation normale. On peut dès lors admettre que le contrôle neurohumoral par inhibition exercé par l'hypothalamus devient déficient chez les rattes séniles, ce qui entraîne à la fois l'hyperactivité des cellules à prolactine et leur prolifération.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

([1]) P. Aschheim, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1988.
([2]) P. Aschheim, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3053.
([3]) J. M. Wolfe, W. R. Bryan et A. W. Wright, *Amer. J. Cancer*, 34, 1938, p. 352.
([4]) J. A. Saxton, *Cancer Research*, 1, 1941, p. 277.
([5]) M. Guérin, *Tumeurs spontanées des animaux de laboratoire*, Amédée Legrand et Cie, Paris, 1954, 215 pages.
([6]) W. E. Griesbach et H. D. Purves, *Brit. J. Cancer*, 14, 1960, p. 49.
([7]) Kwa Hong Giok, *An experimental study of pituitary tumours. Genesis, cytology and hormone content*, Springer, 1961, 94 pages.
([8]) M. Herlant et J.-L. Pasteels, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2625.
([9]) J.-L. Pasteels, *Ann. Endocr.*, 22, 1961, p. 821.
([10]) J.-L. Pasteels et M. Herlant, *Z. Zellforsch.*, 56, 1962, p. 20.
([11]) J. M. Wolfe, *Amer. J. Anat.*, 72, 1943, p. 361.
([12]) J. W. Everett, *Endocrinology*, 54, 1954, p. 685.
([13]) J.-L. Pasteels, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2140.
([14]) J.-L. Pasteels, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2664.

(*Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France, Paris et Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action des injections d'hormones hypophysaires gonadotropes sur le tractus génital du Lacertidé :* Acanthodactylus erythrurus lineomaculatus. Note (*) de Mme **Noëlle Bons**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours du cycle annuel d'activité de l'Acanthodactyle, nous avons constaté l'existence d'une période de repos sexuel qui s'étend du mois d'août au mois d'avril ([1]). L'injection d'hormones gonadotropes pratiquée pendant cette période peut-elle entraîner des réactions du tractus génital et même provoquer l'apparition de modifications comparables à celles qui sont normalement observées pendant la période de reproduction?

L'activité des hormones gonadotropes sur le tractus génital a déjà été démontrée chez diverses espèces de Lézard. Les premières expériences ont été réalisées, chez le mâle, par Herlant ([2]), qui obtint une réponse de l'épididyme et du segment sexuel du rein. Ces résultats ont été confirmés par Kehl ([3]) pour le rein et, pour l'épididyme, par Turner ([4]), Evans ([5]) et Mellish ([6]) qui obtinrent une activation du testicule (les spermatozoïdes sont formés, mais ne sont pas libérés dans l'épididyme). Chez les Lézards femelles, Evans ([5]) observe parfois l'ovulation et la ponte, tandis que Mellish ([6]) constate seulement l'hypertrophie des ovaires. Ces deux auteurs remarquent la réactivité de la partie haute et moyenne de l'oviducte; les glandes utérines y sécrètent leur produit, mais ne le rejettent pas dans la lumière en l'absence d'œuf.

Méthodes. — Les animaux sont conservés en captivité pendant tout l'hiver dans un terrarium éclairé, le jour seulement, et chauffé. Dans ces conditions, les Lézards restent actifs et s'alimentent normalement alors que, au même moment, dans la nature, les individus s'enterrent et cessent de se nourrir. Néanmoins, la captivité ne semble avoir aucune action sur le tractus génital puisque celui-ci est au repos complet, comme chez les individus témoins de même taille observés dans la nature.

Nous avons utilisé l'hormone gonadotrope hypophysaire (Choay), à raison de 10 unités-rats (selon Fevold) par injection, pour des animaux dont la longueur (mesurée de l'extrémité du museau à la fente cloacale) est supérieure à 55 mm, et de 5 unités pour les individus de taille inférieure. Les injections sous-épidermiques sont pratiquées un jour sur deux, dans la région où prennent naissance les membres postérieurs. Le tractus uro-génital des animaux est fixé de 6 à 40 jours après la dernière injection, en même temps que celui d'un individu témoin de la même taille.

Résultats. — Chez le mâle, dès la troisième injection, les hémipénis sont bien développés et dilatent la base de la queue. Chez les animaux fixés 6 jours après la cinquième injection, la spermatogenèse est active mais l'évolution des cellules sexuelles ne dépasse pas le stade de spermatide.

Si la fixation a lieu 40 jours après la sixième injection, non seulement le testicule, mais aussi l'épididyme, renferment un grand nombre de spermatozoïdes. La spermatogenèse est donc activée par le traitement hormonal et se poursuit après l'arrêt des injections. Dans l'épididyme de tous les individus, la substance finement granuleuse ainsi que les sphères de sécrétions ont apparu en abondance. Les cellules qui forment la paroi du segment sexuel du rein sont chargées de mucus chez les témoins, tandis qu'elles sont remplies de grains de sécrétion, comme pendant la période d'activité sexuelle normale. Ainsi, les injections d'hormones entraînent des modifications du tractus génital et du segement sexuel du rein identiques à celles constatées pendant la période normale de reproduction. Mais les diverses parties du tractus évoluent dans un ordre différent : l'épididyme, le segment sexuel du rein et les hémipénis ont achevé leur évolution quand les premières spermatides apparaissent dans le testicule. Au contraire, dans les conditions naturelles, les spermatozoïdes apparaissent un mois au moins avant la pleine activité du conduit uro-génital.

Dans la nature, un animal de taille inférieure à 61 mm ne se reproduit pas; après injections d'hormones, un individu de 49 mm réagit comme un adulte. L'apport d'hormones permet donc le développement du tractus uro-génital chez les Acanthodactyles mâles immatures. Chez un individu de 41 mm, nous avons même observé que les injections peuvent provoquer l'entrée en spermatogenèse des cellules sexuelles, alors que l'épididyme et le segment sexuel du rein n'ont montré aucune réactivité au traitement hormonal.

Chez la femelle, les injections d'hormones ont provoqué l'entrée en vitellogenèse d'un certain nombre d'ovocytes. Ces derniers continuent leur évolution et plusieurs d'entre eux atteignent le diamètre de 8 mm, qui est celui d'un ovocyte mûr. Néanmoins, l'ovulation n'a jamais pu être réalisée. Le nombre d'ovocytes en grand accroissement dans les ovaires d'une même femelle peut être supérieur à celui observé dans la nature. Ainsi, dans les conditions normales, l'Acanthodactyle ne pond jamais plus de six œufs, alors qu'une femelle traitée peut contenir jusqu'à 16 ovocytes mûrs.

La partie supérieure de l'oviducte sécrète abondamment du mucus. L'utérus est en pleine activité. Malgré l'absence d'œuf, les glandes élaborent en abondance un liquide protéique qui est rejeté dans la lumière sous la forme de larges flaques. Dans la nature, au contraire, les glandes utérines ne déversent leur sécrétion qu'au moment du passage de l'œuf à leur niveau. Les gouttelettes s'organisent alors immédiatement en paquets de filaments agglomérés qui constituent la coque de l'œuf. L'injection d'hormones permet donc la libération de la sécrétion en l'absence d'œuf, mais non sa transformation en filaments. Celle-ci paraît donc due à une action de l'œuf lui-même sur cette sécrétion. Mais, malgré les résultats obtenus après les injections d'hormones, nous n'avons pas pu obtenir la maturité sexuelle de femelles impubères.

Conclusion. — Les injections d'hormones hypophysaires ont déclenché l'activité génitale d'Acanthodactyles pendant la période de repos sexuel. Chez le mâle, les injections activent la spermatogenèse, les spermatides apparaissent rapidement, mais la transformation en spermatozoïdes est plus tardive. Chez les femelles, les injections ont provoqué la maturation d'ovocytes mais non l'ovulation.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) N. Bons, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 165.
(2) M. Herlant, *Arch. Biol.*, 44, 1933, p. 347-468.
(3) R. Kehl, *Rev. Canad. Biol. Montréal*, 3, n° 2, 1944, p. 131-219.
(4) C. D. Turner, *Biol. Bull.*, 69, 1935, p. 157.
(5) L. Evans, *Biol. Bull.*, 68, 1935, p. 355-359.
(6) C. Mellish, *Anat. Rec.*, 67, 1936, p. 23-33.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Rabat.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur l'état de la corticostérone plasmatique chez le Rat. Étude par filtration sur gels Sephadex* G 100 *et* G 200. Note (*) de MM. **Raymond Boulouard** et **Yves-Alain Fontaine**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La filtration sur gel Sephadex G 200 permet de mettre en évidence l'existence dans le plasma, chez le Rat, de trois facteurs capables de lier la corticostérone. Leurs poids moléculaires sont estimés. Par cette méthode on peut, en une seule expérience, déterminer directement les proportions de corticostérone libre ou liée à ces diverses « transcortines ».

De nombreux travaux ont, ces dernières années, mis en évidence et précisé la nature de la liaison des hormones corticosurrénaliennes avec des protéines plasmatiques, surtout chez l'Homme. En raison de cette liaison. seule une faible fraction des corticostéroïdes circulant se trouve sous forme libre. Les premières expériences, utilisant des méthodes de dialyse, ont montré que l'albumine plasmatique humaine liait le cortisol et la corticostérone. Cependant la capacité de liaison du plasma excédait celle pouvant résulter de sa teneur en albumine ([1]), et le fractionnement du plasma par la technique de Cohn a indiqué que la fraction IV.4 contenait une autre protéine liant les corticostéroïdes. Finalement des techniques d'électrophorèse d'équilibre ont mis en évidence [([2]), ([3])] dans le plasma une protéine de haute affinité et de faible capacité migrant en électrophorèse dans la région des α-globulines et appelée « transcortine » ou C. B. G., ajoutant son action à celle de l'albumine de faible affinité mais de grande capacité.

Malgré l'intérêt et l'apport considérable des travaux antérieurs, les techniques utilisées permettaient difficilement l'étude directe de la répartition des hormones surrénaliennes plasmatiques entre leurs différentes formes, sans apport exogène d'hormones ou de protéines.

Étudiant l'activité corticosurrénalienne chez divers Mammifères homéothermes permanents et hibernants, nous avons été amenés à envisager le rôle et les variations physiologiques éventuelles de cette liaison. La filtration sur gels Sephadex s'est révélée une méthode d'investigation particulièrement appropriée à l'étude de ce problème. Nous donnerons ici, à titre d'exemple, quelques résultats concernant l'état de la corticostérone dans le plasma, chez le Rat.

Méthodes. — Nous avons utilisé des rats Wistar ♀, élevés au laboratoire, âgés de quatre mois. Les filtrations moléculaires ont été réalisées, à 4°C, sur des colonnes de Sephadex G 100 et G 200, préparées et utilisées selon Flodin et Killander ([4]). Le diamètre de ces colonnes est de 2 cm, leur longueur de 110 cm. Elles sont développées par une solution de NH_4HCO_3 0,1 M, chaque fraction recueillie ayant un volume de 10,4 ml.

La concentration en protéines de l'effluent est estimée par mesure de l'absorption à 276 mμ; la position des sels (coefficient d'exclusion = 1)

est estimée par mesure de la conductivité. La teneur en corticostérone est évaluée par fluorescence ([5]) sur 5 ml de chaque fraction. La partie libre est dosée sur le lyophilisat des 10 tubes contenant les substances les plus retardées (*cf.* Résultats).

Résultats. — A. Un certain nombre d'expériences préliminaires ont été réalisées sur Sephadex G 100. Elles nous ont permis de mettre en évidence les points suivants :

1° La quasi-totalité de la corticostérone présente dans le plasma sort de la colonne dans la zone des protéines. On note deux maximums, l'un correspondant aux globulines les plus lourdes, sortant les premières, l'autre au minimum de concentration en protéines situé entre le pic des globulines et celui des albumines.

2° La corticostérone libre (placée sur la colonne en solution à 9 °/₀₀ de NaCl et 4 °/₀₀ de méthanol) est légèrement plus retardée que les sels, c'est-à-dire que des phénomènes d'adsorption entrent en jeu, sans doute à cause du caractère polaire de cette substance. De même dans les expériences réalisées avec du plasma, c'est dans cette même zone qu'on retrouve un pic, très faible d'ailleurs, de corticostérone (environ 1 % de la quantité totale). Nous considérerons donc l'hormone retrouvée dans cette zone comme correspondant à la fraction présente dans le plasma sous forme libre.

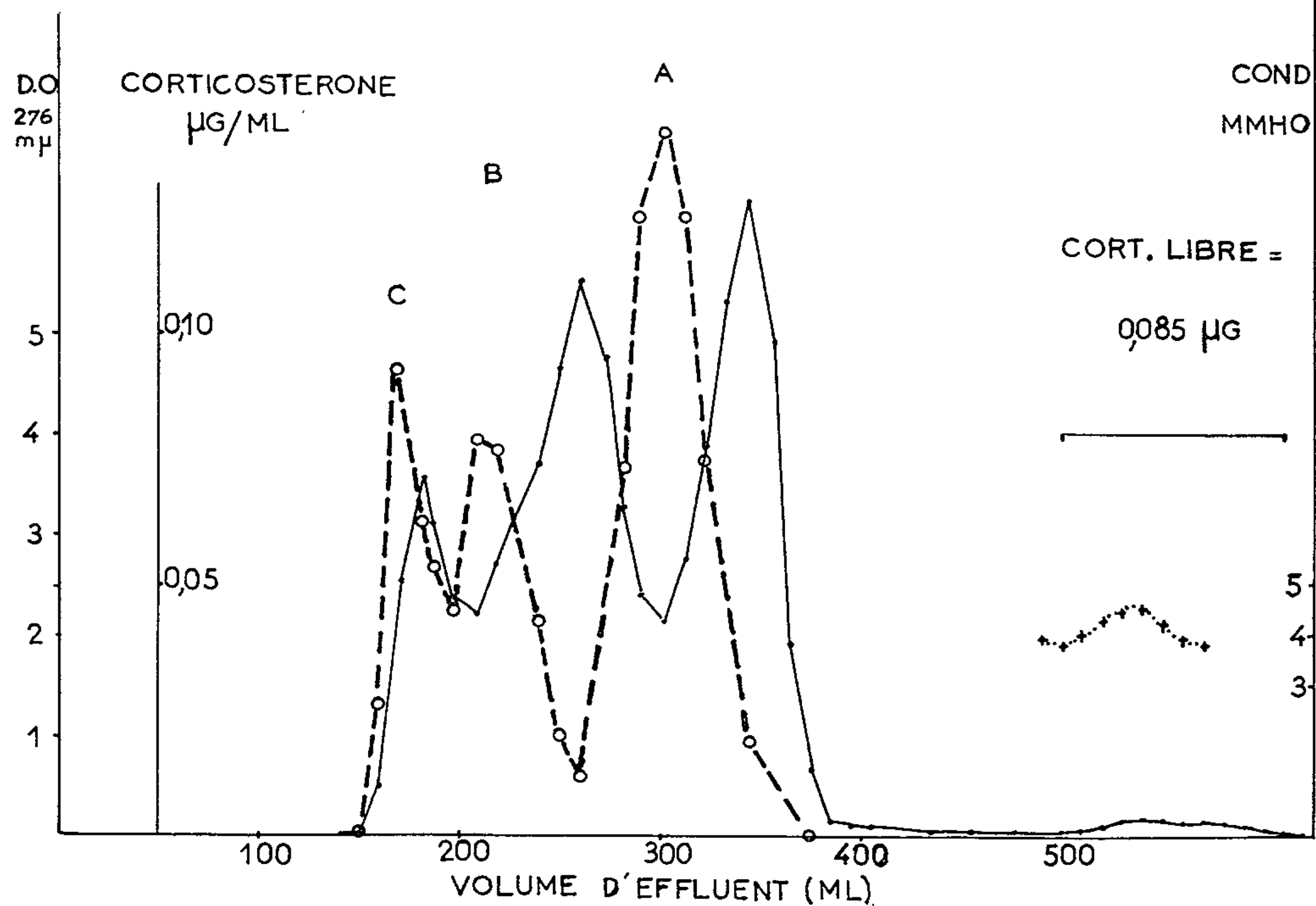
B. Les deux pics de corticostérone, présents dans la région des protéines, mis en évidence sur Sephadex G 100, étaient dans certaines expériences relativement mal séparés, le minimum étant, entre eux, mal localisé. Ceci nous a conduits à nous demander s'il n'existait pas un troisième facteur liant la corticostérone, facteur dont la taille moléculaire serait intermédiaire entre les deux pics les plus nets. C'est pourquoi nous avons utilisé le Sephadex G 200, grâce auquel les molécules de cet ordre de grandeur peuvent être beaucoup mieux fractionnées.

Effectivement nous avons alors constaté qu'il existait non pas deux mais trois substances capables de lier la corticostérone. La figure 1 le démontre clairement. Elle concerne une expérience réalisée avec du plasma de rattes stressées par une anesthésie prolongée à l'éther.

Nous avons, d'autre part, étudié sur la même colonne le plasma de rattes anesthésiées au nembutal (*fig.* 2), la concentration totale en corticostérone du plasma étant alors environ trois fois plus faible que dans l'expérience précédente. On retrouve les mêmes trois maximums de corticostérone, mais le troisième pic (A) a une intensité très diminuée.

L'ensemble de ces résultats nous conduit aux conclusions suivantes :

1° Nous obtenons (*fig.* 1 et 2) des pics très bien individualisés et symétriques. Ce fait tend à prouver que nous séparons réellement les différentes formes telles qu'elles existent dans le plasma et non en fonction d'équilibres variables au cours de la filtration. La faible valeur de la corticostérone



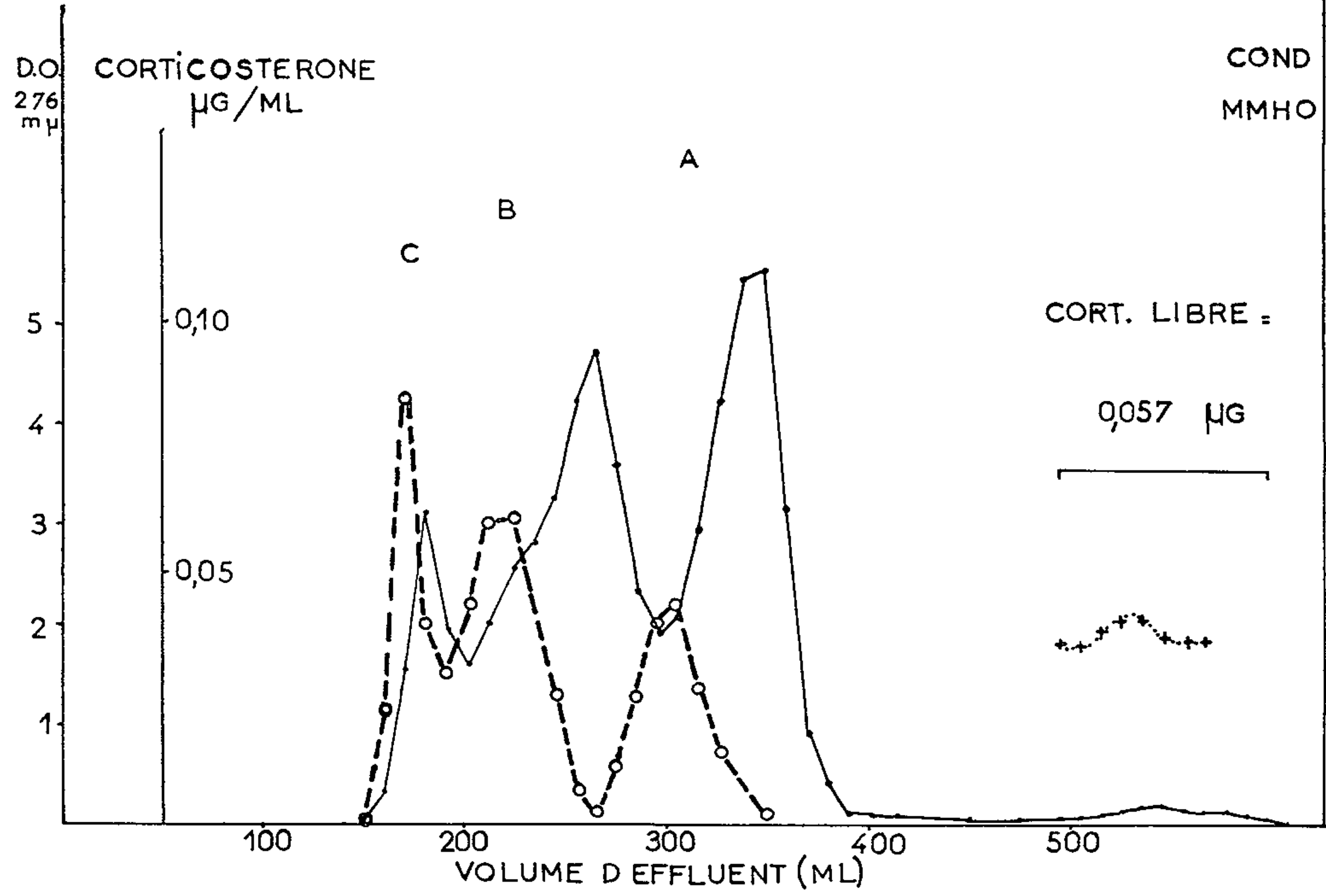


Fig. 1 et 2. — Filtration sur Sephadex G 200 de 10 ml de plasma de rats anesthésiés à l'éther (*fig.* 1) ou au nembutal (18 mg/animal) (*fig.* 2). Colonne : L = 110 cm; *d* = 2 cm; NH_4HCO_3, 0,1 M.

O——O Absorption à 276 mμ.
O----O Corticostérone en μg/ml d'effluent.
+....+ Conductivité en mmho.

retrouvée sous forme libre suggère la même conclusion, d'autant plus qu'elle est en accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes (à la même température de 4°) [(6), (7)].

2° Il existe dans le plasma trois facteurs capables de lier la corticostérone. Leurs poids moléculaires sont respectivement de l'ordre de 150 000 ou plus, de 100 000 et de 50 à 60 000. D'après leurs affinités relatives mises en évidence par la comparaison des figures 2 et 3, il apparaît que les deux premiers facteurs (C et B) ont des propriétés analogues à celle de la « transcortine » définie auparavant. Quant au troisième pic, qui représente le facteur défini auparavant par sa faible affinité et sa grande capacité, il est évident qu'il ne correspond pas au pic d'albumine. Tout se passe en fait comme si, là aussi, une substance spécifique, présente en relativement faible quantité, était responsable de la liaison. C'est pourquoi, aussi longtemps que ces facteurs n'ont pas été purifiés, nous suggérons de les nommer, par poids moléculaires croissants, « transcortines » A, B et C.

Nous poursuivons l'étude des affinités et capacités relatives de liaison de ces trois « transcortines » en fonction de l'état physiologique de l'animal et chez diverses espèces.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) W. H. DAUGHADAY, *J. Lab. clin. Med.*, 48, 1956, p. 799.
(2) W. H. DAUGHADAY, *J. clin. Invest.*, 37, 1958, p. 519.
(3) A. A. SANDBERG et W. R. SLAUNWHITE Jr, *J. clin. Invest.*, 38, 1959, p. 1290.
(4) P. FLODIN et J. KILLANDER, *Bioch. Bioph. Acta*, 63, 1962, p. 403.
(5) R. GUILLEMIN, G. W. CLAYTON, H. S. LIPSCOMB et J. D. SMITH, *J. Lab. clin. Med.*, 53, 1959, p. 830.
(6) I. E. BUSH, *Colloquia on Endocrinology*, Ciba Foundation, 2, 1956, p. 263.
(7) I. H. MILLS, H. P. SCHELD, P. S. CHEN et F. C. BARTTER, *J. clin. Endocrinol. Met.*, 20, 1960, p. 515.

(Laboratoire de Physiologie générale du Muséum, 7, rue Cuvier, Paris, 5e.)

BIOLOGIE. — *Résultats de la déconnection du prosencéphale chez le têtard du Crapaud accoucheur* (Alytes obstetricans). Note (*) de M. **Pierre Disclos**, présentée par M. Robert Courrier.

L'extirpation de l'ensemble télencéphale + diencéphale et sa réimplantation immédiate *in situ* permet la réalisation de crapelets d'aspect normal, mais avec un certain retard sur les sujets entiers ou sur ceux à opération simulée.
Les opérés restent sensibles, mais à un degré moindre, à l'action stimulatrice de la lumière.

Au cours d'une première série d'expériences, il nous était apparu que l'ablation du diencéphale entraînait la disparition d'une chaîne de réactions régulatrices de la morphogenèse, stimulée par le facteur lumineux ([1]). Il était donc normal de se demander s'il ne serait pas possible de rétablir cette chaîne en réalisant des greffes diencéphaliques.

Les animaux à opérer sont choisis au stade B_1 (bourgeons de pattes postérieures hémisphériques). On pratique une section post-diencéphalique de l'axe nerveux à la limite des tubercules bijumeaux. La partie antérieure de l'axe nerveux (télencéphale + diencéphale) ainsi sectionnée est entièrement dégagée de la boîte crânienne puis replacée *in situ*. L'ablation du seul télencéphale n'apportant pas de perturbation notable dans l'action de la lumière sur la morphogenèse ([1]), il n'est pas nécessaire d'isoler le télencéphale du diencéphale. La mortalité sans être élevée (7 %) est plus importante que dans le cas d'une simple ablation du diencéphale, où dans la plupart des cas elle est nulle ou très faible (1 %). On constate 10 jours après l'opération, fin septembre, une pigmentation très développée des animaux et un fort gonflement des sacs lymphatiques. Après le 30e jour, 8 sur 10 des opérés reprennent une pigmentation normale mouchetée, tandis que les sacs lymphatiques boursouflés subissent une légère régression. On peut considérer que, chez ces huit animaux, le greffon diencéphalique a repris au moins quelques connections vasculaires et présente un fonctionnement neurosécréteur alors assez voisin du fonctionnement normal.

Les animaux sont partagés en deux lots. Un lot sera soumis à une illumination permanente type « lumière du jour », le deuxième lot, placé dans des conditions normales d'éclairement, constituera le lot témoin.

On note les résultats suivants :

a. La courbe de poids moyen des animaux éclairés reste constamment inférieure à la courbe de poids moyen des témoins. La lumière semble donc activer le métabolisme des animaux et ne pas leur permettre une hydratation aussi forte que celle des témoins.

b. Les animaux éclairés entament la dernière phase de la métamorphose 150 jours après l'opération (mars). On constate alors, avant la

sortie des pattes antérieures, la régression totale de l'œdème des sacs lymphatiques. Ce phénomène semble être essentiel pour la réalisation de la dernière phase de la métamorphose. En effet, chez les animaux atteints d'œdème (diencéphaloprives simples, par exemple), un traitement thyroxinien ne manifeste extérieurement son efficacité qu'après disparition totale de l'œdème. Les animaux éclairés voient se succéder normalement les différentes étapes de la métamorphose. La régression caudale est complète au début avril.

c. A la même époque, les animaux non éclairés ne présentent aucun signe de prémétamorphose. Leur pigmentation est normale. Leurs sacs lymphatiques sont gonflés. Leur métamorphose sera achevée seulement 250 jours après l'opération (juin).

d. Un lot d'animaux opérés « à blanc » (témoins-chirurgicaux) exposé à la lumière permanente est entièrement métamorphosé fin décembre.

Les témoins entiers normalement éclairés le sont en avril-mai.

e. Une rapide étude histologique montre :

1° que l'hypophyse bien développée, présente une *pars nervosa* importante, alors que celle des diencéphaloprives, est totalement atrophiée. L'étude de la cytologie hypophysaire entreprise avec la méthode bleu d'Alcian-PAS-orange G d'Herlant révèle une forte proportion de cellules α, mais les autres catégories cellulaires sont également présentes, notamment des cellules β et δ, alors que l'hypophyse des diencéphaloprives même éclairés ne présente presque uniquement que des cellules α;

2° que les gonades, dont l'étude fera l'objet d'une mise au point ultérieure, sont normalement développées. En particulier les testicules présentent des tubes séminifères dont la lumière est très accusée et remplie de spermatozoïdes. On note de nombreuses spermatogonies avec figure de méiose. En comparaison les gonades des diencéphaloprives paraissent plus ou moins atrophiées.

Vojkevitch [(2), (3)] a étudié l'effet de l'homo- et de l'hétérogreffe du diencéphale chez diverses espèces d'Amphibiens.

La greffe du diencéphale rétablit, selon lui, les processus de neurosécrétion et stimule la métamorphose. Les résultats sont variables selon les espèces d'Amphibiens. C'est chez *Rana esculenta* que les expériences semblent les plus démonstratives : pigmentation normale, sortie des membres antérieurs. Vojkevitch ne signale pas s'il a obtenu la régression caudale. Notons cependant, comme l'ont signalé J. J. Bounhiol et Chr. Rémy (4) que, même en l'absence de diencéphale, après un délai relativement long, on obtient la sortie des pattes antérieures, mais pas la régression caudale totale, la pigmentation des animaux restant très foncée.

Dans nos expériences nous constatons, non seulement que la métamorphose reste possible après déconnection du diencéphale, mais aussi

que la lumière semble avoir retrouvé, par cette opération, son rôle stimulateur et régulateur de la morphogenèse, qu'elle avait perdu lors de l'ablation simple du diencéphale.

Remarquons toutefois que l'action de la lumière est plus longue à se faire sentir dans ces conditions. La façon dont la stimulation lumineuse atteint le diencéphale est en cours d'étude.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) P. DISCLOS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 280.

(2) A. A. VOJKEVITCH, *Zh. obshch. biol. S. S. S. R.*, 23, nº 1, 1962, p. 45-55.

(3) A. A. VOJKEVITCH, *Neurosecretory control of the amphibian metamorphosis* (*General and comparative Endocrinology*, Suppl. I, 1962, p. 133).

(4) J. J. BOUNHIOL et CHR. RÉMY, *C. R. Soc. biol.*, 156, nº 12, 1962, p. 2037-2039.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude biométrique de la différenciation sexuelle d'*Oniscus asellus *L. (Crustacé Isopode terrestre). Croissance relative de l'appareil copulateur.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Mocquard**, transmise par M. Albert Vandel.

Les différentes pièces de l'appareil copulateur montrent une croissance relative s'écartant nettement de l'allométrie classique. Une représentation en coordonnées semi-logarithmiques de cette loi particulière est proposée.

Cette étude porte sur 200 mâles tirés de la réserve du laboratoire en novembre 1959. La longueur de référence ou « taille » choisie est la moyenne géométrique des longueurs des basis des péréiopodes 2 à 6, comme dans l'étude précédente sur les mêmes échantillons ([1]).

L'appareil copulateur est constitué par l'apophyse génitale et les endopodites des deux premières paires de pléopodes. L'exopodite de la seconde paire a été rattaché à cet ensemble. En effet, bien qu'il existe chez la femelle, sous une forme d'ailleurs très différente, sa croissance s'apparente beaucoup plus à celle des gonopodes qu'à celle des autres exopodites.

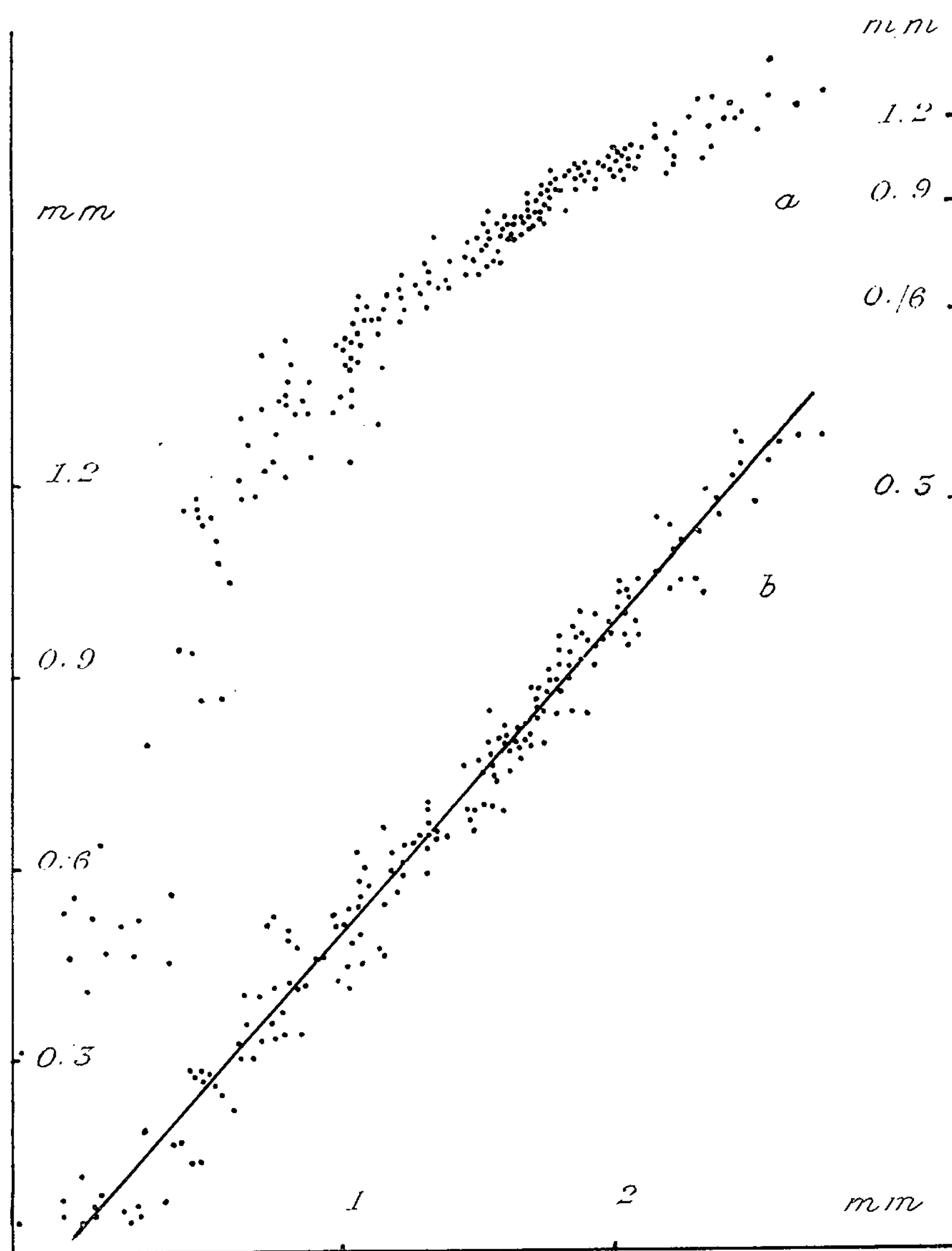
Apophyse génitale. — Le diagramme de dispersion construit en coordonnées logarithmiques, présente une allure très particulière (*fig.* 1 *a*). La dispersion diminue très nettement quand la taille augmente et il semble difficile de définir des étapes d'allométrie. Nous avons recherché si une transformation des coordonnées permettait d'obtenir un diagramme résolvable en un ou plusieurs segments de droite bien délimités. Un bon alignement rectiligne a été obtenu en portant en abscisse la taille x suivant une échelle logarithmique et la longueur de l'apophyse en ordonnée suivant une échelle arithmétique (*fig.* 1 *b*). Cela revient à admettre entre ces deux variables une relation de la forme $y = k \log x + c$, k et c étant des constantes. En calculant les paramètres de la ligne de régression avec ces coordonnées on voit que la corrélation est bonne ($r = 0{,}987$) et qu'une seule droite de pente $k = 2{,}28 \pm 0{,}03$ suffit pour décrire la croissance.

Les diagrammes de dispersion des autres pièces de l'appareil copulateur, en coordonnées logarithmiques, sont semblables à celui de l'apophyse génitale. La même transformation leur a été appliquée.

Première paire d'endopodites. — La dispersion est moins forte que pour l'apophyse génitale, mais la puberté est marquée par un léger point anguleux séparant l'étape juvénile ($k = 3{,}71$) de l'étape postpubérale ($k = 3{,}61$). De plus, un groupe de sept points correspondant aux animaux les plus grands, est séparé du reste du diagramme par une discontinuité importante.

Seconde paire d'endopodites. — Le diagramme est semblable au précédent, bien que les coefficients soient plus forts : étape juvénile : $k = 4{,}52$; étape postpubérale : $k = 4{,}24$. On trouve un groupe de 12 individus très

jeunes, pour lesquels la longueur de l'endopodite est indépendante de la taille. L'étude de la croissance des péréiopodes de ces individus [1] les avait fait réunir dans une *première étape de différenciation mâle* distincte de l'étape juvénile proprement dite. De même que pour la première paire,



Croissance de l'apophyse génitale : L'axe des abscisses où sont portées les valeurs de la taille suivant une échelle logarithmique est le même pour les deux graphiques. La longueur de l'apophyse est rapportée à une échelle logarithmique (*à droite*) pour le diagramme *a* et à une échelle arithmétique (*à gauche*) pour le diagramme *b*.

les points représentatifs de quelques individus très âgés, ici 13, ne s'alignent pas sur le segment de droite correspondant à l'étape postpubérale.

Seconde paire d'exopodites. — La première étape de différenciation mâle forme un groupe isolé. On voit d'ailleurs sur le diagramme établi

en coordonnées logarithmiques, que les points correspondants sont peu distincts du nuage de points représentatif des indifférenciés. A l'inverse de ce qui se passe pour les endopodites, le coefficient k est plus fort pendant l'étape postpubérale (3,05) que pendant l'étape juvénile (2,73) et l'on ne voit aucun groupe de points séparé de la partie terminale de la courbe.

Discussion de la représentation employée. — Il résulte de la relation utilisée qu'à proximité d'une valeur de $y = y_i$, la croissance de l'organe peut être représentée par une droite d'allométrie de pente $\alpha_i = k\,(\mathrm{M}/y_i)$ $(\mathrm{M} = \log_{10} e)$. Ce qui revient à dire que, plus l'organe est grand, plus sa croissance se rapproche de l'allométrie classique et moins α est fort. La différenciation sexuelle externe est plus rapide chez les jeunes que chez les plus âgés; il en est ainsi, non seulement pour les gonopodes, mais aussi pour les pléopodes et les brosses de soies mâles des péréiopodes antérieurs. Il semble donc que la croissance particulière de l'appareil copulateur, qui peut être rattachée aux allométries variables signalées par Teissier ([2]), soit une expression de leur sensibilité exceptionnelle vis-à-vis de l'hormone androgène.

L'expression mathématique proposée, si elle semble bien rendre compte des faits, peut n'être qu'une approximation. Le coefficient k n'est pas rigoureusement constant quelle que soit la taille. Cette variation peut représenter un changement de sensibilité de l'organe considéré, analogue à ce qu'on observe dans l'allométrie classique, ou bien la relation n'est pas linéaire entre y et $\log x$; dans ce dernier cas la loi de croissance est différente de celle qui est proposée. La dispersion assez forte ne permet pas de choisir entre ces deux hypothèses par simple étude des courbes dans cet exemple.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

([1]) J.-P. Mocquard, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 772.

([2]) G. Teissier, *Biometrics*, 4, n° 1, 1948, p. 14-53.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Sur la biologie et les larves de* Vibilia armata *Bov. et de* V. propinqua *Stebb., Amphipodes Hypérides.* Note (*) de M. **Philippe Laval**, transmise par M. Louis Fage.

Ces deux *Vibilia* parasitent les Salpes. Les larves sont déposées sur celles-ci par la femelle selon un processus qui est décrit. Ces larves présentent une morphologie particulière, notamment des prolongements styliformes provisoires sur le carpe des péréiopodes. Les stades suivants du développement sont esquissés.

On possède peu de données sur la biologie des *Vibilia*. Marion ([1]) et Chevreux ([2]) remarquent que *V. jangerardi* Lucas apparaît et disparaît en même temps que les *Salpa maxima* et qu'on trouve la *Vibilia* en commensale sur la Salpe ou dans la cavité branchiale. Chevreux et Fage ([3]) notent que *V. viatrix* est « très souvent commensale des Salpes ». Bovallius ([4]) mentionne plusieurs spécimens de *V. robusta* Bov. trouvés dans des *Salpa*. Une étude plus poussée est faite par Hardy et Gunther ([5]) qui constatent, d'après le résultat des pêches, les migrations verticales et l'étude de la répartition, que *V. antarctica* Stebb. est associée à *Salpa fusiformis*. Mais jusqu'à présent on ne possédait aucun renseignement plus précis sur la biologie des *Vibilia*, et la morphologie et le développement des larves n'étaient pas connus.

Dans la rade de Villefranche, nous avons pu constater qu'une certaine proportion des Salpes ramenées par le filet présentait des jeunes ou des adultes de *Vibilia armata* ou *V. propinqua* (celle-ci plus rare) accrochés à l'intérieur ou à l'extérieur de la tunique, selon la taille de la *Vibilia*. On les trouve indifféremment sur *Thalia democratica*, *Salpa fusiformis* ou *Ihlea punctata;* il ne semble pas y avoir de préférence pour une génération (oozoïde ou blastozoïde). Les pêches planctoniques montrent un certain parallélisme entre le nombre des Salpes et celui des *Vibilia*.

Les élevages ont permis de constater que l'association des *Vibilia* et des Salpes n'était pas accidentelle et de préciser sa nature. Il ne s'agit pas de commensalisme, comme on le dit généralement, mais bien d'une forme de parasitisme : la larve est déposée par la femelle sur une Salpe, s'en nourrit peu à peu, et y effectue son développement.

Le processus du transfert de la larve sur une Salpe a été observé chez *V. armata*. Tout porte à croire qu'il est semblable chez *V. propinqua* et les autres *Vibilia* parasites de Salpes (*V. jangerardi* notamment). Il éclaire la structure du dactyle de la septième paire de péréiopodes, qui est digitiforme, et non acéré comme celui des autres péréiopodes (*fig.* 1). Ces péréiopodes VII à dactyle digitiforme, qui sont caractéristiques du genre *Vibilia*, sont très mobiles, et, à la différence des autres péréiopodes, peuvent effectuer des mouvements dans plusieurs plans.

Le dépôt d'une larve sur une Salpe s'effectue de la manière suivante : La femelle ovigère s'accroche à une Salpe par les dactyles de ses péréiopodes III à VI et s'y maintient pendant toute la durée de l'incubation, qui dure, en élevage à 14-16°C, une vingtaine de jours. Les embryons commencent alors à se déplacer dans la cavité incubatrice. Quand l'un d'eux est proche de la partie postérieure de celle-ci, par où se fera la sortie des larves, la femelle replie l'extrémité de son corps, l'urosome touchant alors la tunique de la Salpe, les pléopodes repliés en arrière, et explore l'issue de la cavité incubatrice avec les dactyles des péréiopodes VII. Si aucune larve ne se présente, elle déplie son corps et recommence à battre rapidement des pléopodes. Ce manège se répète régulièrement, jusqu'à ce qu'une larve apparaisse à la partie postérieure de la cavité incubatrice;

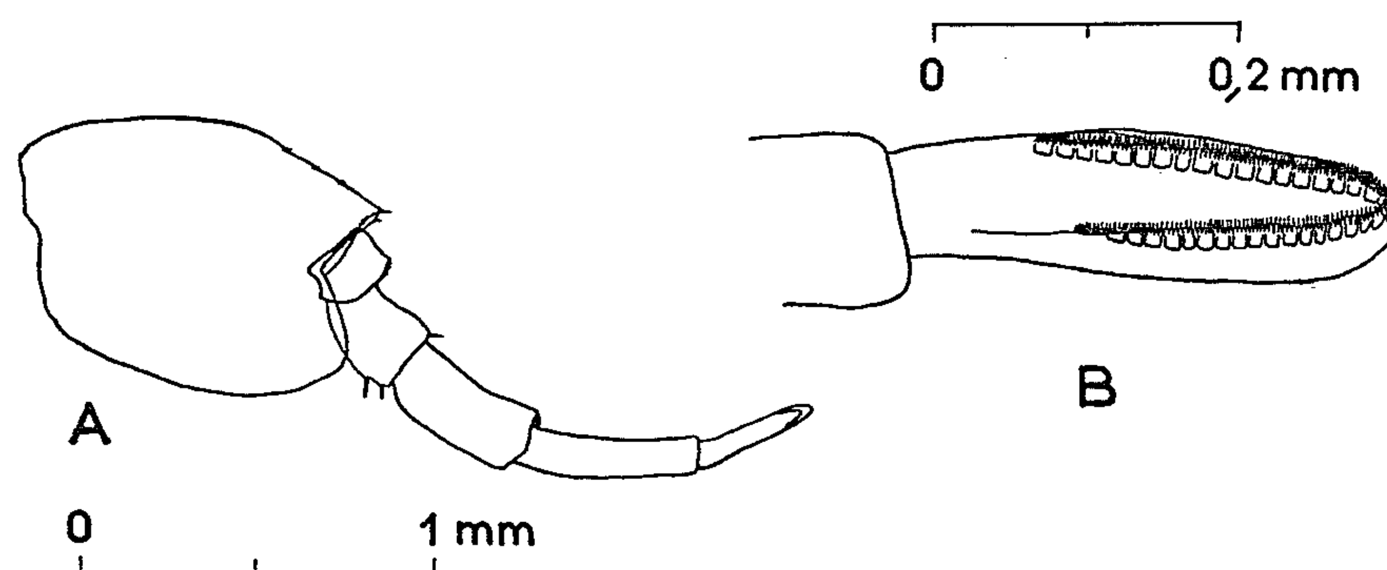


Fig. 1.

A, péréiopode VII de *Vibilia propinqua*;
B, dactyle du péréiopode VII de *Vibilia armata*.

elle est alors saisie entre les dactyles digitiformes des péréiopodes VII, qui sont garnis de petites denticulations (*fig.* 1, B) et transportée le long de la rampe formée par les pléopodes rabattus et l'urosome, jusqu'à la surface de la Salpe. La présence de dactyles digitiformes aux péréiopodes VII de toutes les espèces de *Vibilia*, ainsi que chez certains *Cyllopus*, fait présumer chez ceux-ci une biologie semblable à celle de *V. armata*.

La morphologie de la larve (*fig.* 2) appelle plusieurs remarques. Comme on peut le constater, elle est très éloignée de celle de l'adulte. Le métasome et l'urosome sont très rudimentaires, sans pléopodes ni uropodes; les yeux ne sont pas encore formés. La larve est ainsi incapable de mener une vie pélagique libre avant d'avoir effectué une partie de son développement sur une Salpe, sur laquelle ses dactyles en crochets acérés lui permettent de se cramponner aisément.

La particularité la plus remarquable de cette larve est la présence, sur le carpe des péréiopodes III à VII, d'un prolongement styliforme, atteignant la moitié de la longueur du propode; la larve de *V. propinqua* possède la même forme générale, mais est plus grande (0,82 mm) et plus

aplatie. De plus, les prolongements styliformes des péréiopodes V et VI atteignent la longueur du propode, ce qui permet de différencier facilement les deux larves.

On notera la présence de deux soies recourbées, de chaque côté de la partie proximale des dactyles des péréiopodes III à VI.

Un point important est à noter : quelques heures après que la larve ait été déposée sur la Salpe, elle mue, et *ces formations* (prolongements et soies) *disparaissent*. On peut donc penser qu'elles ont un rôle à jouer dans la cavité incubatrice ou pendant le processus de transfert des larves

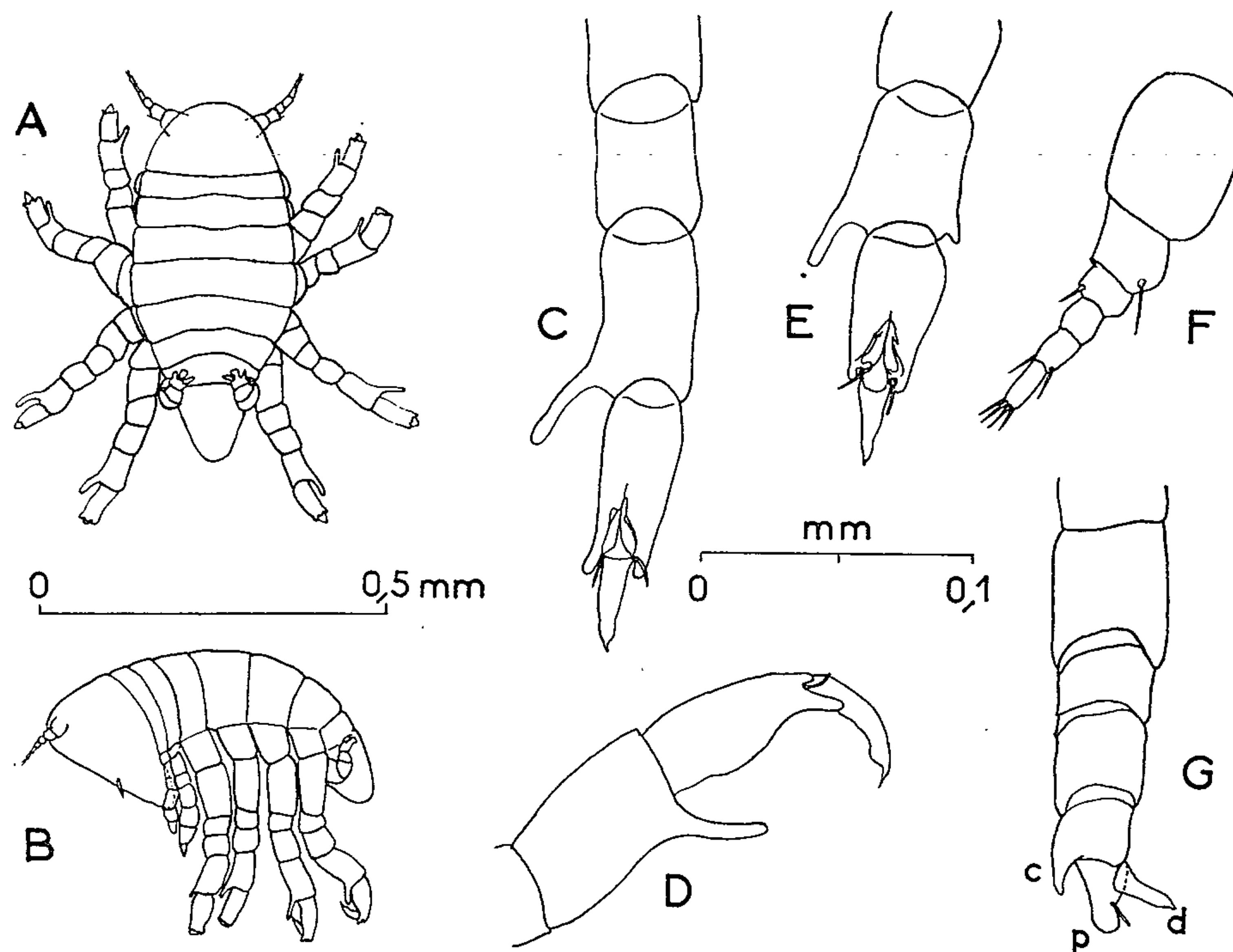


Fig. 2. — Larve de *Vibilia armata*.

A, vue de dessus; B, vue de profil; C et D, péréiopode VI; E, péréiopode IV; F, antenne I; G, péréiopode VII; *c*, *p* et *d*, carpe, propode et dactyle.

sur la Salpe. Il est possible qu'elles permettent l'accrochage des larves dans la cavité incubatrice, dont les oostégites, comme le constate Stephensen [6], sont dépourvus de soies ovigères. L'étude de la cavité incubatrice, en cours, permettra peut-être de confirmer cette hypothèse.

Les péréiopodes VII de la larve (*fig.* 2, G) sont particuliers. Ils sont tournés vers le haut et ne servent pas à l'accrochage sur la Salpe. Le dactyle est curieusement rejeté sur la face interne, à la base du propode, formant avec celui-ci un angle d'environ 60°. Cette déformation peut s'interpréter, d'après la structure des autres péréiopodes, comme résultant de l'hypertrophie de l'un des deux prolongements du propode entourant la base du dactyle (*fig.* 2, C, D et E) aux dépens de l'autre, qui disparaît

avec la soie qui l'accompagne. L'autre soie est encore présente (*fig.* 2, G) à la base du dactyle.

Chez les larves des deux espèces les antennes I sont composées du pédoncule de trois articles, et d'un flagelle triarticulé, la largeur décroissant vers l'apex. Après 24 h environ, le pédoncule et le premier article du flagelle sont de même largeur, celle-ci ayant augmenté, tandis que les deux articles terminaux sont filiformes et réduits. Dans le cas de *V. armata*, le premier article du flagelle va ensuite s'allonger et devenir ovale, pour prendre enfin la forme lancéolée caractéristique de cette espèce (à la taille de 4,5 mm environ) pendant que les deux articles terminaux disparaissent.

Les antennes II de la larve ne comportent qu'un article. A partir du stade à deux articles, chez *V. armata*, et jusqu'à sept, elles gagnent un article à chaque mue (l'intermue dure de 6 à 10 jours, en élevage).

Une fois sur la Salpe, la larve pénètre à l'intérieur par l'un des siphons, s'installe en travers de la branchie près du nucleus et mange la paroi de la Salpe qu'elle étire avec ses gnathopodes. Elle ne manifeste pas de prédilection pour un organe particulier de la Salpe; on peut la nourrir avec des Salpes mortes, ce qui écarte l'hypothèse d'un commensalisme où la larve se nourrirait aux dépens du nanoplancton capté par la Salpe et transporté par les courants ciliaires. Elle ne possédera des pléopodes fonctionnels (et sera donc capable de quitter la Salpe) qu'à la taille de 1,6 mm.

Après avoir déposé une larve sur la Salpe, la femelle quitte vraisemblablement celle-ci; en effet, dans le plancton on ne trouve jamais qu'une larve par Salpe, très rarement deux, alors de tailles différentes. Il est possible que plusieurs larves soient déposées sur un oozoïde et qu'elles se répartissent ensuite sur le stolon, ou bien que la femelle dépose une larve sur chaque individu d'une chaîne de blastozoïdes. Les expériences en cours permettront de préciser les rapports entre le cycle des *Vibilia* et celui des Salpes.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) A. F. MARION, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 6e série, 1, 1874, p. 1-19.
(2) E. CHEVREUX, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 17, 1892, p. 32-35.
(3) E. CHEVREUX et L. FAGE, *Faune de France*, 9, Lechevalier, Paris, 1925, p. 386.
(4) C. BOVALLIUS, *Kgl. Svenska. Vet. Akad. Handl.*, 21 (5), 1887, p. 54.
(5) A. C. HARDY et E. R. GUNTHER, *Discovery Reports*, 11, 1935, p. 199.
(6) K. STEPHENSEN, *Report on the Danish Oceanographical Expeditions* 1908-1910, II, D-2, 1918, p. 33.

(*Faculté des Sciences de Paris*
et *Station zoologique de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les flavonoïdes de l'*Iberis sempervirens *L. Présence de flavanones (naringétol, ériodictyol) et de flavonols (kaempférol, quercétol).* Note (*) de MM. **René-Raymond Paris**, **Pierre-Georges Delaveau** et M[lle] **Geneviève Clair**, présentée par M. René Fabre.

A l'aide de la chromatographie en bande et sur colonne, ont été isolés des feuilles sèches de l'*I. sempervirens* L. deux flavanones (naringétol et ériodictyol) et deux flavonols (kaempférol et quercétol), respectivement tri- et tétrahydroxylés.

Au cours d'une recherche systématique des pigments flavoniques chez les Crucifères [1], la présence de flavanones a été reconnue chez l'*Iberis sempervirens* L. au moyen de la chromatographie sur papier. Les organes aériens, tiges, feuilles, fleurs étaient stabilisés et extraits au moyen de l'alcool bouillant et l'on pouvait observer trois taches attribuées à des hétérosides flavoniques, dont deux appartenant au groupe flavanone.

Le présent travail a pour but de préciser la nature de ces pigments. 240 g de feuilles sèches d'*I. sempervirens* sont traitées par 1 l d'eau bouillante. Concentrée sous pression réduite à 200 ml, la liqueur extractive laisse déposer par refroidissement 0,30 g d'une poudre jaune verdâtre. Ce précipité est lavé à l'éther éthylique, puis recristallisé dans l'alcool à 40°.

La poudre cristalline ainsi obtenue fournit en chromatographie sur papier quatre taches dont deux sont révélables en lumière ultraviolette (fluorescence jaune) et après pulvérisation de potasse alcoolique ou de chlorure d'aluminium (coloration jaune), et deux sont repérables uniquement par application de la réaction à l'hydroborure de potassium, selon une technique préconisée par l'un de nous [2]. Les produits A et B sont des flavanones, tandis que C, peu abondant, et D se comportent comme des flavonols.

Une partie de la poudre est soumise à l'hydrolyse sulfurique (H_2SO_4 N) pendant 3 h au bain-marie bouillant. Après ce traitement ni les valeurs de R_f, ni les réactions de caractérisation ne sont modifiées; il ne s'agit donc pas d'hétérosides, mais de génines libres.

A l'aide du solvant (I) : chloroforme-acide acétique-alcool éthylique-eau (5-1-1-3), des chromatographies préparatives en bandes sont réalisées sur papier Arches n° 302. Les substances A, B, C, D sont éluées séparément au moyen de l'alcool éthylique. D'autre part, une chromatographie sur colonne de cellulose imprégnée de la phase aqueuse de ce même solvant, utilisant pour l'élution la phase chloroformique, sépare successivement à l'état cristallisé quelques centigrammes des substances A, puis B et enfin D, qui permettent une étude physicochimique.

Substance A. — Spectre ultraviolet (solution à 1/25 000 dans l'alcool éthylique) : λ_{max} à 290 mμ. Spectre infrarouge (suspension dans le Nujol, appareil de Baird) : bandes à 3,2, 6,2, 8,6, 9,2, 12,1 et 13,9 μ.

Chromatographie sur papier (Arches n° 302, méthode ascendante à 20 ± 1°) :

Solvant I : R_f 0,93.

Solvant II : acide acétique-eau (6-4), R_f 0,84.

Solvant III : chloroforme-acide acétique-eau (13-6-1) (Egger), R_f 0,90.

Solvant IV : benzène-acide acétique-eau (125-72-3), R_f 0,88.

Coloration rose par action de l'acide chlorhydrique et du magnésium. Par microfusion alcaline, selon une technique fixée par l'un d'entre nous [3], on met en évidence, par chromatographie des produits de dégradation, phloroglucinol et acide parahydroxybenzoïque.

L'ensemble de ces caractères retrouvés avec un échantillon de référence, permet d'identifier la substance A au naringétol ou trihydroxy-5.7.4′ flavanone. D'ailleurs a été obtenue à l'état cristallisé une dinitro-2.4-phénylhydrazone qui en chromatographie sur papier [solvant : dioxane-acide acétique-eau (3-2-5)], donne une tache de même R_f que l'hydrazone du naringétol.

Substance B. — Spectre ultraviolet : λ_{max} à 290 mμ. Spectre infrarouge : bandes à 3, 6,2, 6,8, 9,2, 12,1 et 13,9 μ.

Chromatographie sur papier : R_f respectifs avec les solvants I, II, III, IV : 0,55, 0,75, 0,51 et 0,50. Coloration violette par action de l'acide chlorhydrique et du magnésium. Par microfusion alcaline, caractérisation par chromatographie de phloroglucinol et de l'acide dihydroxy-3.4-benzoïque.

Ces résultats obtenus également avec un échantillon de référence permettent d'identifier la substance B à l'ériodictyol ou tétrahydroxy-5.7.3′.4′ flavanone.

Substance C. — Spectre ultraviolet : λ_{max} à 268 et 368 mμ. Coloration rouge par action de l'acide chlorhydrique et du magnésium.

Chromatographie sur papier : R_f respectifs avec les solvants I, II, III, IV : 0,55, 0,56, 0,55 et 0,60.

Ces caractères sont identiques à ceux que fournit le kaempférol ou trihydroxy-5.7.4′ flavonol.

Substance D. — Spectre ultraviolet : λ_{max} à 257 et 375 mμ. Spectre infrarouge : bandes à 3, 6,2, 8, 9,2, 9,9, 12,2 et 13,8 μ. Chromatographie sur papier : R_f respectifs avec les solvants I, II, III, IV : 0,16, 0,42, 0,20 et 0,22. Coloration rouge par action de l'acide chlorhydrique et du magnésium. Par microfusion alcaline, mise en évidence de phloroglucinol et d'acide dihydroxy-3.4-benzoïque.

L'ensemble de ces caractères, comparables à ceux d'un échantillon de référence permet d'identifier la substance D au quercétol ou tétrahydroxy-5.7.3′.4′ flavonol.

Ainsi les pigments séparés de l'*I. sempervirens* sont des génines, mais celles-ci ont été obtenues à partir de la drogue sèche et non de la plante fraîche. Ces génines se formeraient au cours de la dessiccation et du trai-

tement extractif. Un argument en faveur d'un mécanisme enzymatique est fourni par l'observation suivante : un lot de feuilles contusées ne donne que des génines, tandis que ces mêmes feuilles stabilisées dans l'alcool éthylique bouillant contiennent uniquement des hétérosides caractérisables en chromatographie sur papier, hétérosides que nous nous proposons d'isoler.

Le genre *Iberis* et plus encore *I. sempervirens* L. s'individualisent assez curieusement dans la famille des Crucifères par la présence de deux flavanones, peu répandues. Il est remarquable aussi de souligner le parallélisme entre les deux flavanones et les deux flavonols, respectivement tri- et tétrahydroxylés.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) Mlle G. CLAIR, P. DELAVEAU et R. R. PARIS, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 110, 1963, p. 1-6.

(2) R. PARIS, *Congrès international de Biochimie*, Vienne, 1958, Pergamon Press édit.

(3) A. STAMBOULI et R. PARIS, *Ann. pharm. franç.*, 19, 1961, p. 434-441.

(*Laboratoire de Matière médicale*
de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la structure de l'aphloïol isolé des feuilles d'*Aphloïa Madagascariensis *Clos*. Note (*) de M. **Samuel Adjangba**, Mlle **Denise Billet** et M. **Charles Mentzer**, transmise par M. Maurice Fontaine.

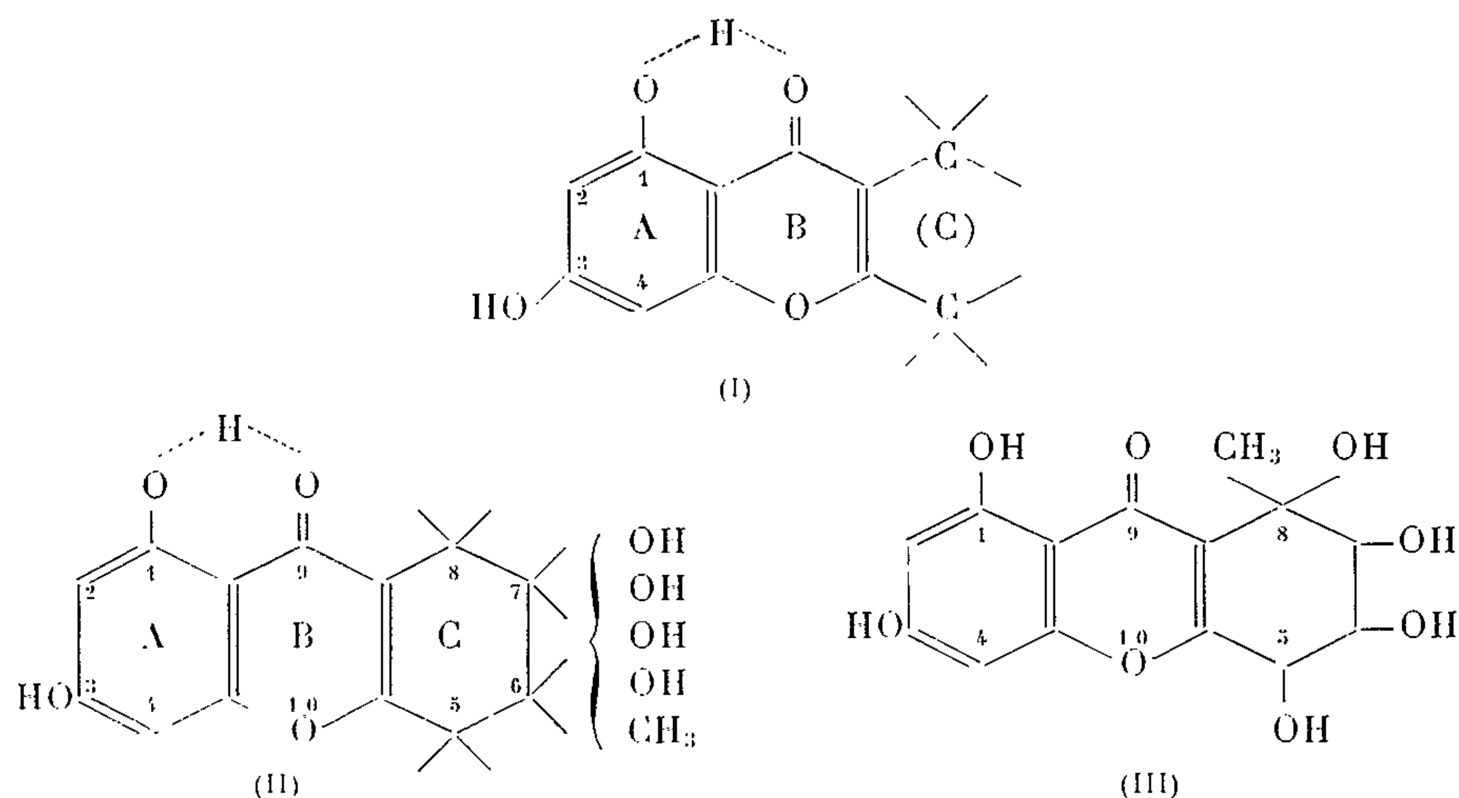
Les résultats des dégradations ainsi que l'ensemble des propriétés physiques et chimiques de l'aphloïol pur nous permettent de rattacher cette substance au squelette de la tétrahydroxanthone, qui n'avait pas été jusqu'ici rencontrée dans la Nature.

La substance isolée des feuilles d'*Aphloïa Madagascariensis* Clos (ou *A. theæformis* Benn.) a été appelée « Aphloïol » par R. Paris [1], et répond, d'après M. Touchais [2], à la formule brute $C_{15}H_{16}O_9$.

Par chromatographie sur papier dans le butanol aqueux acétique, ce produit semble pur puisqu'il n'aboutit qu'à une seule tache de R_f 0,55. Mais, en utilisant comme solvant un mélange d'acide acétique (60 %) et d'eau (40 %), on assiste à un dédoublement de cette tache avec formation de deux zones nettement différenciées de R_f 0,64 et 0,75. Une nouvelle technique de recristallisation élaborée par l'un de nous [3] a finalement permis d'aboutir à un composé pur (R_f 0,64) qui se présente sous forme de très petites aiguilles jaunes dont la fluorescence est plus vive en lumière ultraviolette que celle du produit secondaire (R_f 0,75). L'aphloïol ainsi débarrassé de son impureté fond à 304-305° au bloc Maquenne (avec décomposition). Il est peu soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans le tétrachlorure et le sulfure de carbone, l'acétone, le chloroforme, l'acétonitrile, le benzène et l'éther, soluble par contre dans la pyridine, le diméthylformamide et le bicarbonate de sodium aqueux à 5 %. Le pouvoir rotatoire [4] $[\alpha]_D^{25} + 35°,6$ dans la pyridine ($c = 1$ %) indique la présence dans la molécule d'une asymétrie qui n'avait pas été signalée précédemment [[1], [2]].

L'analyse élémentaire (%) (C 54,18; H 4,42; O 41,37) correspond à une formule en $C_{14}H_{14}O_8$. (Théorie % : C 54,19; H 4,55; O 41,26). L'aphloïol donne lieu à plusieurs réactions propres aux flavones. Ainsi, en présence de magnésium et d'acide chlorhydrique, sa solution alcoolique se colore en rouge brique; mais son comportement vis-à-vis des agents alcalins rappelle plutôt celui des xanthones, bien plus rebelles à la dégradation que les dérivés flavoniques [5]. D'ailleurs, le spectre ultraviolet [6] avec ses quatre maximums caractéristiques (241, 258,5, 317 et 367 mμ) est également en accord avec une structure du type « xanthone » [7]. Malgré sa grande résistance à l'hydrolyse, la molécule subit cependant une profonde transformation au cours de la fusion alcaline, qui donne lieu à la formation de phloroglucine, comme l'avait déjà noté R. Paris en 1942 [1], Ce fait, ainsi que la présence d'un carbonyle inerte aux réactifs des cétones [7a] et chélaté

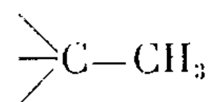
comme l'indique la bande infrarouge à 1650 cm^{-1}, permet d'attribuer à l'aphloïol la formule partielle (I)



qui est en accord avec la réaction positive au perchlorure de fer et avec le déplacement bathochromique de la bande II du spectre ultraviolet en présence de chlorure d'aluminium ([8]). De plus, la coloration jaune très intense que provoque l'addition d'une solution saturée alcoolique d'acétate de sodium ou d'une solution aqueuse de bicarbonate, confirme également la présence d'un oxhydrile phénolique en position 3.

Comme le prouve le dosage des hydrogènes actifs (trouvé : 1,81 et 1,86 %), il doit y avoir six hydroxyles dans la molécule (théorie : 1,96 %), fait qui se trouve vérifié par l'obtention d'un dérivé hexaacétylé (F 169-160°), dont l'analyse et le spectre RMN sont conformes ($C_{26}H_{26}O_{14}$, calculé %, C 55,52; H 4,66; trouvé %, C 55,60; H 5,09).

Dans ces conditions, nous pouvons envisager que l'aphloïol dérive d'une tétrahydroxanthone de structure II, dans laquelle la place du dernier atome de carbone, qui est nécessairement un méthyle, reste à préciser. La recherche des méthoxyles s'étant révélée négative, il faut admettre une liaison



cependant l'application de la technique de Kuhn et Roth n'a pas permis de déceler l'acide acétique par oxydation chromique. Un dépouillement systématique des spectres de résonance magnétique nucléaire et infrarouge nous a finalement conduits à la structure III, dans laquelle le groupement méthyle se trouve sur le carbone n° 8, à côté d'une fonction alcool-tertiaire. En effet, le singulet à 1,8.10^{-6} représente un C—CH_3 assez déblindé ([9]) (sans doute par un >CO ou un C=C voisin), sans H géminal. La variation de la position de ce pic en allant de l'aphloïol (mesuré dans la pyridine)

à son dérivé acétylé (mesuré dans $CDCl_3$) et en tenant compte du fait que la pyridine provoque un léger déblindage par rapport au chloroforme [10] est de

$$\Delta\delta = 1,8 - 1,72 = 0,08.10^{-6}.$$

Or, on sait qu'une telle variation pour le système CH_3—C—X où X passe de OH à O-acyle est de

$$\Delta\delta = 0,37 - 0,275 = 0,095.10^{-6} \quad ({}^{9a}),$$

ce qui est en parfait accord avec la valeur trouvée plus haut. On sait par ailleurs que le méthyle fixé sur un carbone hydroaromatique n'est pas toujours décelable par la méthode de Kuhn et Roth. Dans le cas qui nous intéresse, la possibilité de formation d'une liaison méthylénique par déshydratation peut en outre aboutir à de l'acide formique.

Les résultats détaillés de ces recherches (y compris les données stériques) feront l'objet d'un Mémoire séparé [3]. En ce qui concerne la structure III que nous venons de proposer, il est intéressant de noter que, si les représentants naturels du squelette xanthonique sont relativement fréquents dans le règne végétal, aucun dérivé de la tétrahydroxanthone n'a jusqu'ici été rencontré, à notre connaissance, dans la Nature.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) *a*. R. PARIS, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 49, 1942, p. 146; *b*. R. PARIS, *Ann. Pharm. Fr.*, 19, 1961, p. 435.

(2) J. M. TOUCHAIS, *Contribution à l'étude de l'*Aphloïa *de Madagascar* [*Thèse de Doctorat Univ.* (*Pharm.*), Paris, 1956].

(3) S. ADJANGBA, *Bull. Soc. Chim.*, 1963 (sous presse).

(4) Mesuré sur le polarimètre Perkin-Elmer n° 141.

(5) J. HERZIG, *Monatshefte*, 15, 1894, p. 683.

(6) Mesuré à l'aide du spectromètre enregistreur de Cary n° 15.

(7) *a*. J. C. ROBERT, *Chem. Rev.*, 61, 1961, p. 591; *b*. P. YATES et G. H. STOUT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1691; *c*. M. L. WOLFROM et coll., *Ibid.*, 68, 1946, p. 406; *d*. D. G. MANLY et coll., *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 373.

(8) *a*. T. A. GEISSMAN, *The chemistry of Flavonoid Compounds*, Pergamon Press, London, 1962; *b*. E. WONG, *Chem. and Ind.*, 1961, p. 1963-1964; *c*. T. SWAIN et C. G. NORDSTROM, *Les hétérocycles oxygénés, Colloques intern. C. N. R. S.*, Lyon, 1955, p. 249-267.

(9) *a*. L. M. JACKMAN, *Applications of N. M. R. spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, London, 1959; *b*. K. S. KULKARNI et coll., *Tetrahedron Let.*, 8, 1963, p. 505; *c*. Z. VALENTA et coll., *Ibid.*, 20, 1960, p. 25.

(10) R. U. LEMIEUX, University of Alberta, Canada (Communication personnelle).

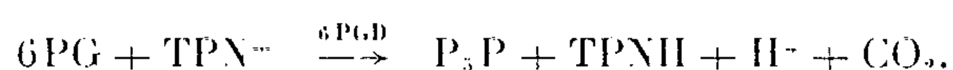
(*Laboratoire de Chimie du Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la purification et des propriétés de la 6-phosphogluconate déshydrogénase* (6 PGD) ([1]) *extraite de* Bacillus subtilis. Note (*) de Mme **Monique Marquet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La 6 PGD de *B. subtilis* a été partiellement purifiée. L'activité spécifique est égale à 1,26. L'activité est optimale à pH 9, en présence de cystéine. Les constantes de dissociation vis-à-vis du substrat et de la coenzyme sont égales à $4,5.10^{-5}$M et $0,65.10^{-5}$M. Les groupements SH sont essentiels et l'enzyme est activée par l'addition de composés possédant un groupement α aminé.

Les activités glucose-6-phosphate déshydrogénase (G_6PD) et 6-phosphogluconate déshydrogénase extraites de *B. subtilis* peuvent être séparées par chromatographie sur colonne de DEAE-cellulose, à partir de l'extrait frais. La purification moyenne obtenue pour l'activité 6PGD est de l'ordre de 13 fois et l'activité spécifique est égale à 1,26 [en Δ D. O./ml/mg de protéine dans les conditions standard de dosage ([2])]. L'enzyme est très labile et des essais de purification plus poussée, par précipitation par le sulfate d'ammonium ou par diverses méthodes chromatographiques n'augmentent pas l'activité spécifique de la préparation.

La 6PGD catalyse la décarboxylation oxydative du 6-phosphogluconate (6PG) en pentose phosphate (P_5P). Le produit de la réaction a été caractérisé de la manière suivante : Les expériences sont réalisées en manomètres de Warburg, à 37°, en présence d'un transporteur d'hydrogène, le bleu de crésyl brillant. Le bilan des échanges respiratoires, avec un quotient respiratoire égal à 2, confirme que la synthèse des pentoses phosphates s'effectue selon la réaction :



$$6PG + TPN^{+} \xrightarrow{6PGD} P_5P + TPNH + H^{+} + CO_2.$$

Les pentoses phosphates sont caractérisés selon les techniques employées par Horecker ([3]). On dose les pentoses par la méthode à l'orcinol ([4]) et le phosphore par la méthode de Lohmann et Jendrassik ([5]). Quand le taux de pentose phosphate formé devient constant, la réaction est arrêtée par congélation, le colorant et les protéines sont éliminés par passage sur résine « Amberlite IR 120 » à 0°. Les dosages conduisent à une valeur du rapport phosphore organique/pentose, égale à 0,220 (valeur théorique : 0,206). Après chromatographie des produits de la réaction sur colonne de « Dowex 1 », et élution par une solution d'acide formique 10^{-1} M contenant du formiate de sodium 3.10^{-2} M, on obtient un pic unique de pentose phosphate (*fig.* 1) présentant un $[\alpha]_D^{20}$ de $-40°$, ce qui concorde avec la valeur obtenue pour le ribulose phosphate ([4]). Après déphosphorylation enzymatique, on obtient par chromatographie sur papier une tache de ribulose.

Le pH optimal pour l'activité 6PGD est 9,0 (*fig.* 2). La constante d'affinité vis-à-vis du substrat $4,5.10^{-5}$ M, celle vis-à-vis de la coenzyme

est 0,65.10⁻⁵ M. Le TPN est la coenzyme spécifique de la 6PGD; il ne peut être remplacé par le DPN. Aucun des analogues structuraux du DPN n'a d'action inhibitrice.

La spécificité vis-à-vis du substrat est plus étroite que pour la G_6PD. Nous avons montré ([6]) que la G_6PD de *Bacillus subtilis* oxyde le galactose-

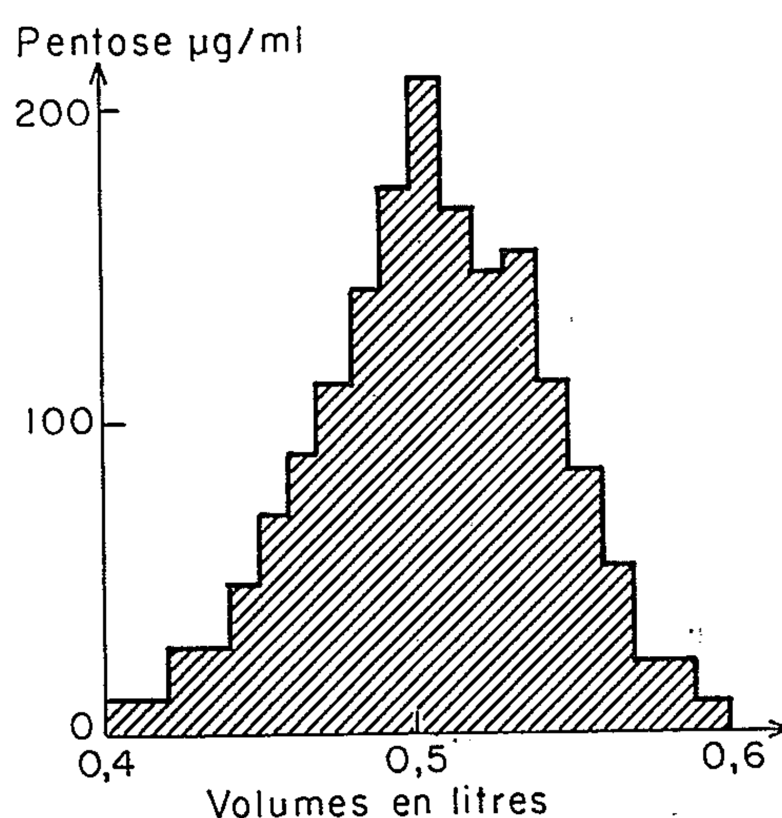


Fig. 1. — Mise en évidence d'un pentose phosphate.
Chromatographie sur Dowex I (*voir* texte).

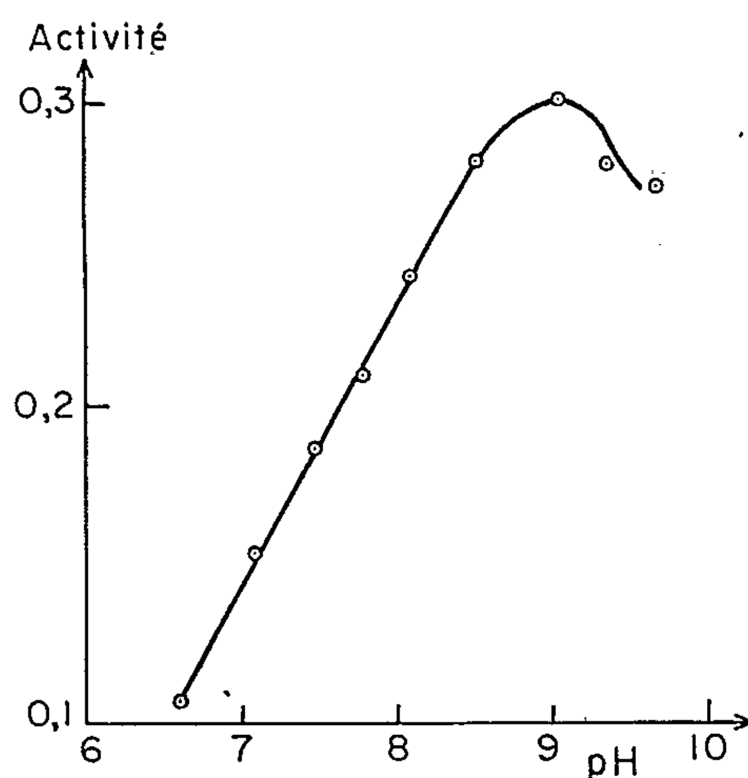


Fig. 2. — Influence du pH sur l'activité de 6 PGD.
L'activité absolue en Δ D. O. 2/ml/mn est mesurée dans les conditions standard ([2])

6-phosphate en présence de TPN. Le premier produit d'oxydation est une 6-phosphogalactolactone, hydrolysable par une lactonase — dont la spécificité est assez large — en acide 6-phosphogalactonique. Si nous suivons l'action d'une préparation de 6PGD sur le produit d'oxydation obtenu par action de G_6PD sur le glucose-6-phosphate et le galactose-6-phosphate en présence de TPN, nous observons des résultats dif-

férents (*fig.* 3). Dans le premier cas (courbe 1), la réduction du TPN correspond à l'oxydation du 6-phosphogluconate en ribulose phosphate alors que dans le second cas (courbe 2), la 6PGD est sans action sur le 6-phosphogalactonate.

L'action de la température a été étudiée en mesurant la perte d'activité d'une part, en soumettant l'enzyme pendant 10 mn à diverses températures, d'autre part, en la soumettant à une température donnée pendant des durées variables. Le temps de demi-désactivation est de 2 mn à 50°

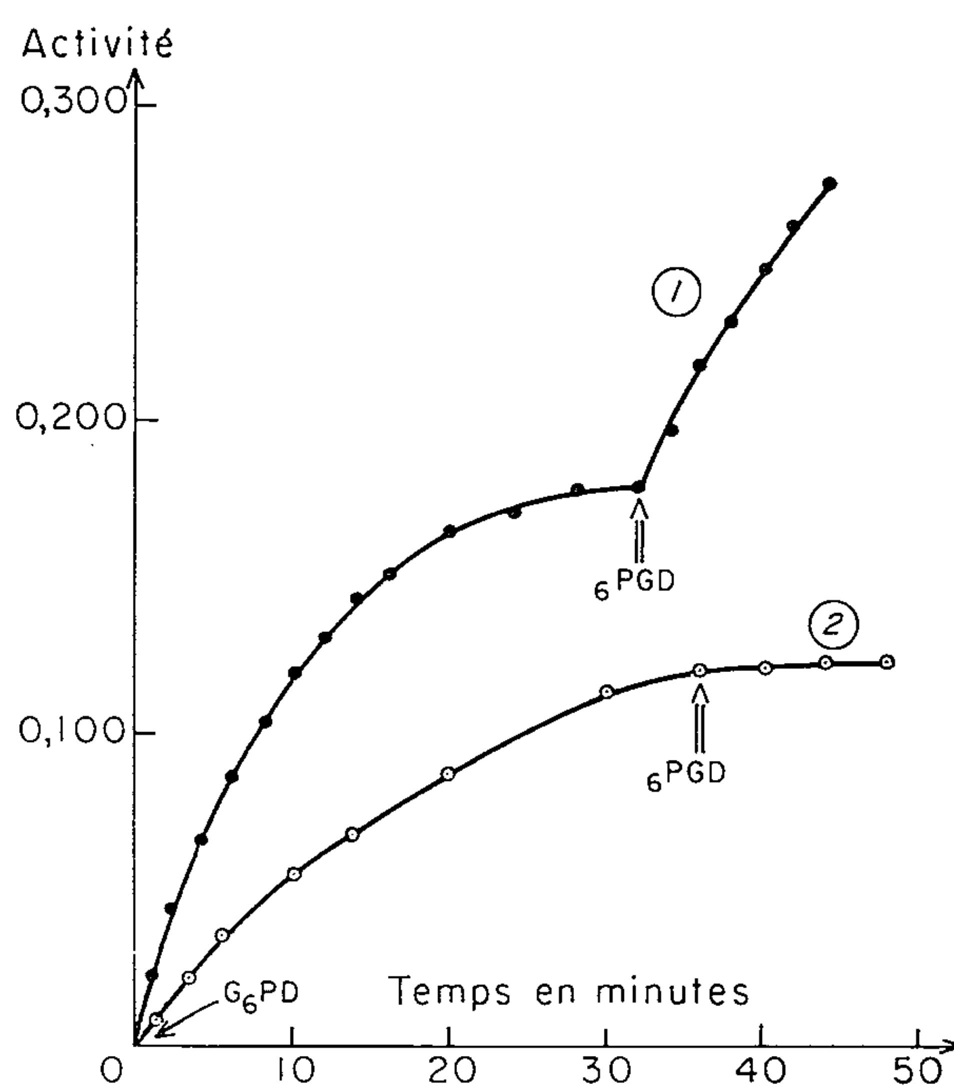


Fig. 3. — Spécificité de la 6 PGD,
par mesure de l'action de 6 PGD
sur le produit d'action de G_6PD, sur le glucose-6-phosphate
et le galactose-6-phosphate (*voir* texte).

et de 25 s à 55°. Ces résultat indiquent une grande sensibilité à la dénaturation thermique.

L'enzyme n'est pas activée par les cations divalents. Le tableau I montre que la 6PGD est activée par la présence de groupements α aminés ou de groupements sulfhydriles. L'alanine est la plus active des molécules ayant seulement le groupement α aminé. La cystéine, qui possède les deux types de groupements, est plus efficace.

L'action activatrice des groupements sulfhydriles implique une intervention des groupements SH dans l'activité enzymatique, confirmée par le rôle inhibiteur du paramercuribenzoate (PMB). A la concentration de 10^{-4} M, le PMB inhibe totalement l'activité enzymatique. La formation des mercaptides est complètement réversée par l'addition de cystéine 10^{-2} M. Cette intervention des groupements SH a déjà été observée dans

le cas de 6PGD d'origines diverses [(7), (8)]. Le fait que l'alanine, ajoutée au mercaptoéthanol, n'accroisse pas l'activité, semble indiquer que les groupements α aminés interviennent en protégeant les groupements sulfhydriles.

TABLEAU I.

Influence des acides aminés sur l'activité 6PGD.

Activateur (10^{-2} M).	Activité 6PGD/ml/mn.	Activation.
Sans activateur	0,320	1
Glycocolle	0,600	1,9
α-alanine	0,800	2,5
β-alanine	0,260	0,8
Valine	0,520	1,6
Cystéine	1,080	3,4
Glycyl glycine	0,500	1,6
Alanine + mercaptoéthanol	0,900	2,8

Ces résultats conduisent aux conditions optimales de mesure de la 6PGD de *B. subtilis* : préparation enzymatique convenablement diluée dans tampon véronal 3.10^{-2} M, pH 9; cystéine 10^{-2} M, 6PG $1,5.10^{-3}$ M, TPN 5.10^{-5} M.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) 6-phosphogluconate TPN réductase.

(2) M. MARQUET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 865.

(3) B. L. HORECKER, P. Z. SMYRNIOTIS et J. E. SEEGMILLER, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 383.

(4) A. H. BROWN, *Arch. Biochem.*, 11, 1946, p. 269.

(5) K. LOHMANN et L. JENDRASSIK, *Biochem. Z.*, 178, 1926, p. 419.

(6) M. MARQUET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4997.

(7) A. F. BRODIE et F. LIPMANN, *J. Biol. Chem.*, 212, 1955, p. 677.

(8) W. CHEFURKA, *Enzymol.*, 18, 1957, p. 209.

(Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur.)

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Étude chronaximétrique expérimentale de l'action de quelques sédatifs minéraux ou végétaux et des effets associés de l'alcool éthylique, avec ou sans disulfirame.* Note (*) de MM. **Raoul Lecoq**, **Paul Chauchard** et Mme **Henriette Mazoué**, présentée par M. René Fabre.

Les substances essayées (hydrate de chloral, bromures, extraits de passiflore, de valériane et d'opium, eau distillée de tilleul) présentent des propriétés orthoneurotiques rappelant celles des neuroleptiques vrais, mais seules les préparations végétales assurent une protection contre les effets nerveux de l'alcool, en présence et en l'absence de disulfirame.

Ayant précédemment recherché les effets que peuvent présenter les psychotropes sur les chronaxies nerveuses et le retentissement que peut avoir sur celles-ci l'administration conjointe d'alcool éthylique, avec ou sans disulfirame ([1]), notre attention fut attirée par un travail de Paris, sur l'action « tranquillisante » de quelques plantes médicinales ([2]). Aussi avons-nous cru bon de poursuivre nos recherches sur quelques préparations galéniques végétales et, comparativement, sur quelques sédatifs (bromures et hydrate de chloral.

Ces expériences ont été poursuivies sur le Rat blanc adulte; les différentes substances végétales (extraits en solutions aqueuses à 1 % et eau distillée de tilleul) et minérales (en solutions à 2 ou 5 %) étaient administrées par voie intrapéritonéale; et les chronaxies nerveuses, déterminées par notre technique habituelle par voie percutanée sur les nerfs extenseurs et fléchisseurs des orteils, étaient exprimées en millimicrofarads (nF).

L'action aiguë de toutes les substances minérales ou végétales (*voir* tableau I) fut étudiée sur les chronaxies nerveuses centrales et périphériques, les animaux étant en cours d'expérience soumis à une courte anesthésie (bouffée d'éther). Sous la désignation ROC, nous avons réuni les résultats observés après compression des globes oculaires (réflexe oculo-cardiaque) ou de l'abdomen (réflexe solaire), après agression audiogène par sons aigus (sifflet de Galton) et après injection d'hormones ou de vitamines, toutes réactions (métachronoses provoquées) marchant de pair et se trouvant ensemble maintenues ou supprimées (dans ce dernier cas, les taux chronaxiques oscillent entre 45 et 55 nF). A la suite de ces injections, nous avons (60 mn après) recherché l'effet d'une injection d'alcool éthylique à 25°, dont l'action aiguë peut se trouver, selon les cas, majorée ou neutralisée. Enfin, dans une seconde série d'expériences (*voir* tableau II), l'action aiguë de l'alcool fut déterminée sur des sujets ayant préalablement reçu les substances essayées et, conjointement, une dispersion de disulfirame.

Comme on peut s'en rendre compte, l'injection des substances minérales et végétales a entraîné très régulièrement un état dépressif plus ou

TABLEAU I.

Modification des chronaxies nerveuses après injection de diverses substances minérales ou végétales et action aiguë d'une injection décalée d'alcool éthylique à 25°.

Produit et quantité injectée	Hydrate de chloral, 5 mg.		Bromure de calcium, 5 mg.		Extrait de passiflore, 10 mg.		Extrait de valériane, 10 mg.		Extrait d'opium, 5 mg.	
	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.
Avant l'injection	25	40	25	45	20	45	25	40	20	45
5 mn après	45	60	50	70	50	70	55	70	90	100
10 » »	90	100	75	90	45	55	40	55	70	80
15 » »	60	80	90	100	30	45	30	50	30	47
Sous anesthésie	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ROC	50	50	47	47	47	47	47	47	45	45
25 mn après	35	50	45	50	25	45	25	40	20	45
1 h *après cette injection, nouvelle injection de* 0,5 ml *d'alcool éthylique à* 25°.										
Avant la 2e injection	25	47	27	45	27	47	27	47	25	45
5 mn après	70	80	85	100	25	47	27	50	25	45
10 » »	80	90	100	120	27	47	25	47	25	47

TABLEAU II.

Modification des chronaxies nerveuses par injections décalées :
1° *de* 5 mg *de disulfirame et de la substance essayée;*
2° *de* 0,5 ml *d'alcool éthylique à* 25° (60 à 90 mn après).

Produit et quantité injectée	Hydrate de chloral, 5 mg.		Bromure de calcium, 5 mg.		Extrait de passiflore, 10 mg.		Extrait de valériane, 10 mg.		Extrait d'opium, 5 mg.	
	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.
Avant la dernière injection	25	45	25	47	25	45	27	45	25	45
5 mn après	70	90	27	45	25	45	45	60	50	60
10 » »	90	100	25	45	25	45	50	60	45	60

moins accusé, se traduisant par une augmentation des chronaxies nerveuses (avec tendance à égalisation des antagonistes), et qui se révèle d'origine encéphalique, ainsi que le montre le retour à la normale (45-55) des chronaxies nerveuses sous l'influence de l'anesthésie. Également, les métachronoses provoquées (ROC) se trouvent dans tous les cas supprimées. Cette action encéphalique et la suppression des métachronoses provoquées rapprochent les substances essayées des neuroleptiques vrais [3] et permettent de les considérer comme des orthoneurotiques [4].

Après injection d'hydrate de chloral et de bromure de calcium (ou de sodium), les effets de l'alcool subsistent ou se trouvent majorés; ils sont au contraire neutralisés après injection d'extrait de passiflore, de valériane, d'opium, et aussi de 3 ml d'eau distillée de tilleul. Chez les animaux ayant préalablement reçu du disulfirame (qui normalement sensibilise les sujets à l'alcool), on note qu'à la suite de l'injection d'hydrate de chloral, les effets nerveux de l'alcool continuent à se manifester, alors qu'ils se trouvent supprimés après l'injection des bromures, ceux-ci exerçant une

action inhibitrice sur les effets conjoints du disulfirame et de l'alcool éthylique (action que nous n'avions encore jamais rencontrée). D'autre part, les diverses préparations végétales ont sensiblement neutralisé les effets de l'alcool en présence de disulfirame.

La réserpine, que nous avons étudiée antérieurement ([5]), se distingue des substances végétales essayées par son absence d'action sur la métachronose provoquée et par la majoration qu'elle provoque des effets de l'alcool éthylique (avec ou sans disulfirame).

Conclusions. — Les sédatifs classiques (hydrate de chloral et bromures) et les substances végétales (extraits de passiflore, de valériane et d'opium, eau distillée de tilleul) que nous avons expérimentés montrent, par leur action encéphalique et la suppression des métachronoses provoquées, qu'ils présentent des propriétés orthoneurotiques, rappelant celles des neuroleptiques vrais.

Si l'hydrate de chloral ne protège aucunement l'animal contre les effets de l'alcool, les bromures offrent la curieuse propriété d'exagérer ceux-ci en l'absence de disulfirame et de les neutraliser en sa présence. Par contre, dans l'un et l'autre cas, les extraits de passiflore, de valériane et d'opium, ainsi que l'eau distillée de tilleul les neutralisent, lorsqu'ils sont administrés en doses suffisantes.

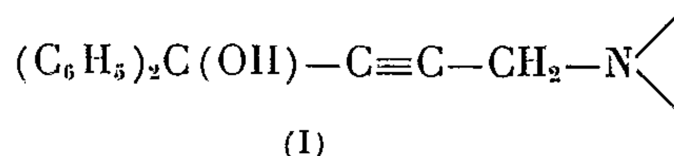
(*) Séance du 29 juillet 1963.
(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 941.
(2) *Ann. pharm. franç.*, 21, 1963, p. 389.
(3) P. Chauchard et H. Mazoué, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 309.
(4) R. Lecoq, P. Chauchard et H. Mazoué, *Rev. Alcoolisme*, 8, 1962, p. 292.
(5) *Ann. pharm. franç.*, 20, 1962, p. 607.

(*Laboratoire du Centre hospitalier de Saint-Germain-en-Laye* et *Laboratoire de Neurophysiologie de l'Excitabilité, École des Hautes Études.*)

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Anesthésiques locaux de la série des aminoalcools et aminocétones aromatiques à chaîne butylique.* Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier** et **Claude Combet Farnoux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

A la faveur d'une étude systématique portant sur une famille de molécules de squelette identique (reste benzhydrylé lié à un reste aminé par une chaîne oxygénée en C_4) les auteurs ont observé chez bon nombre de ces composés une activité anesthésique locale parfois intense; elle se manifeste notamment dans l'anesthésie de surface et subsidiairement dans l'anesthésie d'infiltration. S'accompagnant d'une toxicité modérée, elle fait apparaître un coefficient thérapeutique extrêmement favorable, au moins dans le cas de certains termes, qui se révèlent ainsi supérieurs aux anesthésiques locaux les plus usuels.

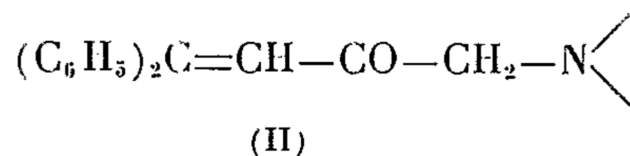
On trouve couramment parmi les aminoalcools et aminocétones présentant le squelette du benzhydrol des composés d'intérêt pharmacologique, notamment des antispasmodiques et des antiparkinsoniens; par ailleurs, l'introduction récente dans la Thérapeutique des butyrophénones ([1]) incline à prospecter en ce sens les séries voisines. Ces observations nous ont conduits à imaginer une méthode de synthèse générale pour les dérivés de ce type, que nous avons décrite dans une Note précédente ([2]). Elle permet l'accès tout d'abord aux aminoalcools acétyléniques (I)



$(C_6H_5)_2C(OH)-C\equiv C-CH_2-N\langle$

(I)

dans lesquels le reste azoté terminal dérive d'une amine aliphatique ou hétérocyclique telle que diéthylamine, morpholine, pipéridine ou pyrrolidine. Ces carbinols, soumis à la transposition de Meyer-Schuster, conduisent eux-mêmes aux buténones (II)

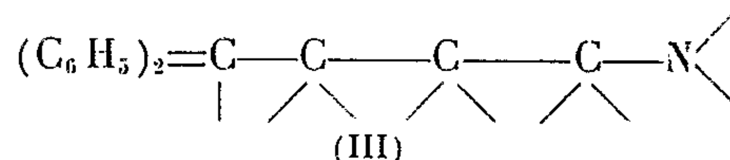


$(C_6H_5)_2C=CH-CO-CH_2-N\langle$

(II)

Enfin ces dernières engendrent par hydrogénation sélective les butanones, buténols et butanols correspondants.

Tous ces composés possèdent en commun un même squelette (III) dérivant d'un diphénylbutane aminé



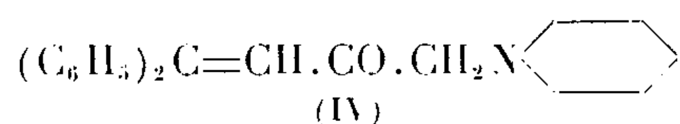
(III)

et se différencient respectivement par les diverses fonctions qui affectent la chaîne en C_4 : liaisons insaturées, alcools, cétones.

Notre propos était de confronter ces molécules chimiquement voisines du point de vue pharmacologique, notamment dans le domaine des actions psychopharmacologiques. La plupart ont effectivement manifesté à des degrés divers quelque activité sur le système nerveux central, soit comme

dépressifs-sédatifs, soit au contraire comme excitants; aucune, toutefois, n'a présenté jusqu'ici un intérêt exceptionnel sur le plan thérapeutique, non plus qu'il ne s'est dégagé aucune règle précise dans les rapports entre structure chimique et activité spécifique.

En revanche, nous avons observé dans toute la série un pouvoir anesthésique local, se traduisant surtout dans l'anesthésie de surface et parfois dans l'anesthésie d'infiltration; cette action présente pour certains termes une intensité inattendue, très supérieure à celle des anesthésiques locaux usuels, pour une toxicité pratiquement nulle aux doses actives, ce qui fait apparaître un coefficient thérapeutique extrêmement favorable. Tel est en particulier, le cas d'une buténone, la pipéridino-4 diphényl-1.1 buten-1 one-3 (IV), et aussi du buténol correspondant



qui présentent à la concentration de 1 °/₀₀ un pouvoir anesthésique de surface supérieur à celui de la procaïne à 1 °/₀ et de la xylocaïne à 1 °/₀, tandis que leur coefficient de toxicité se situe entre ceux de ces deux anesthésiques de référence.

Les essais sur l'ensemble des séries étudiées ont porté sur les chlorhydrates ou les maléates des bases de structure (III); ils ont été limités d'ailleurs à ceux de ces composés qui présentent des caractères de solubilité et de stabilité compatibles avec les exigences de l'expérimentation pharmacologique. Ils ont été conduits dans le cadre de l'Unité Neuropsychopharmacologique de l'Institut National d'Hygiène avec la collaboration des Docteurs J. Thuillier et Nakajima, et le détail en sera publié dans un autre Recueil; nous nous bornerons ici à résumer les résultats observés.

L'activité anesthésique de surface a été déterminée sur la cornée du Lapin selon Régnier [3]; l'anesthésie d'infiltration, examinée également dans le cas des composés les plus actifs, a été éprouvée sur le dos du Cobaye selon Bulbring et Wajda [4]. La toxicité a été évaluée à la fois par voie intraveineuse et par voie sous-cutanée chez la Souris selon Litchfield [5]. Quelques-uns des composés essayés ont été écartés de notre étude du fait d'une certaine action irritante locale (butanones); le pH des solutions mises en œuvre était en général voisin de 6.

Nous donnons maintenant un aperçu de l'activité des diverses séries essayées en précisant les caractères de certains termes représentatifs. Le tableau I résume le pouvoir anesthésique et la toxicité de plusieurs termes ressortissant aux séries des butynols, buténones, buténols et butanols; le tableau II compare l'activité et la toxicité de la pipéridino-4 diphényl-1.1 buten-1 one-3 (IV), qui présente un intérêt particulier, avec celles de la procaïne et de la xylocaïne.

TABLEAU I.

Activité anesthésique dans les diverses séries.

Structure chimique de l'anesthésique.	F (Maquenne) (°C).	DL_{50} voie intra-veineuse (Souris) (mg/kg).	Concen-tration de la solution (%).	Durée de l'anesthésie (cornée du Lapin) (mn).
Série des aminobutynols :				
$(C_6H_5)_2C(OH)-C\equiv C-CH_2N\langle\ \rangle$, HCl..	169-170	75	1	20
Série des aminobuténones :				
$(C_6H_5)_2C{=}CH.CO.CH_2N(C_2H_5)_2$, Maléate...	142-143	60	1	30
$(C_6H_5)_2C{=}CH.CO.CH_2N\langle\ \rangle O$, HCl. .	207-208	125	1	25
$(C_6H_5)_2C{=}CH.CO.CH_2N\langle\ \rangle$, HCl.....	184	34	0,1	30
$(C_6H_5)_2C{=}CH.CO.CH_2N\langle\ \rangle$, HCl......	199	50	1	17
Série des aminobuténols :				
$(C_6H_5)_2C{=}CH.CHOH.CH_2N\langle\ \rangle O$, HCl.	188-189	65	1	25
$(C_6H_5)_2C{=}CH.CHOH.CH_2N\langle\ \rangle$, HCl...	201-202	30	0,125	28
Série des aminobutanols :				
$(C_6H_5)_2CH.CH_2.CHOH.CH_2N\langle\ \rangle$, HCl.	176-177	37	0,5	20

TABLEAU II.

Activité et toxicité comparées de la buténone [formule (IV)] (*chlorhydrate*), *de la procaïne et de la xylocaïne* (*chlorhydrates*).

	Toxicité (mg/kg). — DL_{50} (Souris).		Activité anesthésique locale. — Anesthésie de surface (cornée du Lapin).		Anesthésie d'infiltration (dos du Cobaye).	
	Voie intra-veineuse.	Voie sous-cutanée.	Concen-tration de la solution (%).	Durée de l'anes-thésie (mn).	Concen-tration de la solution (%).	Durée de l'anes-thésie (mn).
Pipéridino-4 diphényl-1.1-buten-1 one-3 (chlorhydrate)...........	34	475	0,1	30	0,1	30
Procaïne (chlorhydrate)...........	56,9	800	1	12	1	20
Xylocaïne (chlorhydrate)..........	25	400	1	30	1	30

L'examen de ces résultats et de quelques autres non consignés ici permet d'observer la contribution bien connue du reste pipéridyle à l'activité anesthésique des molécules; mais de plus apparaît le fait assez inattendu de l'incidence favorable des fonctions cétone et alcool α, β-éthyléniques.

L'ensemble de ces recherches permet de conclure à l'existence de la propriété anesthésique locale dans une famille chimique peu réputée jusqu'ici à cet égard; bien qu'il soit banal de rencontrer cette propriété chez de nombreux aminoalcools, il nous semble que, dans le cas des séries ci-dessus évoquées, cette activité, jointe à la faible toxicité, soit suffisamment marquée pour qu'on doive la signaler.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) J. DELAY et P. DENIKER, *Méthodes chimiothérapiques en Psychiatrie*, Paris, 1961.

(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 956.

(3) J. RÉGNIER, *Thèse Doctorat Médecine*, Paris, 1929.

(4) E. BULBRING et J. WAJDA, *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, 85, 1945, p. 78.

(5) J. T. LITCHFIELD et F. W. WILCOXON, *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, 113, 1949, p. 96.

(Faculté de Pharmacie de Paris, Chaire de Chimie organique et Institut National d'Hygiène, Unité de Recherches de Neuro-Psycho-Pharmacologie.)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *La forme de réplication du RNA du virus EMC.* Note (*) de MM. **Luc Montagnier** et **F. Kingsley Sanders**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un RNA infectieux ayant des propriétés caractéristiques d'une structure en double hélice a été isolé au cours de la réplication du RNA en simple chaîne du virus EMC dans les cellules Krebs II. Il est suggéré que le RNA viral se réplique par complémentarité selon un mécanisme analogue à celui proposé pour le DNA.

L'acide ribonucléique (RNA) infectieux du virus de l'encéphalomyocardite de la Souris (EMC) est constitué par une chaîne unique dont le poids moléculaire correspond à la totalité du RNA contenu dans la particule virale ([1]). Sa structure secondaire en solution ([2]) est analogue à celle du RNA ribosomal et des autres RNA viraux ([3]). Nous avons utilisé des suspensions agitées de cellules d'ascite cancéreuse Krebs II, infectées *in vitro* par le virus EMC ([4]), pour étudier le mode de réplication d'un tel RNA.

Divers arguments expérimentaux indiquent que, dans le cas de RNA de virus de petite taille comme celui étudié ici, le RNA viral est répliqué directement à partir de la molécule infectante, sans utiliser les mécanismes cellulaires de synthèse du RNA :

— Ni l'intégrité du DNA cellulaire ([5]), ni une synthèse nouvelle de DNA ([6]), ou de RNA dépendante du DNA ([7]), ne sont nécessaires à sa réplication.

— Par contre, l'infection virale déclenche l'apparition ou la considérable augmentation d'une polymérase capable de synthétiser du RNA sur un RNA modèle ([8]).

Comment, dès lors, se réplique le RNA viral ? Le modèle proposé par Watson et Crick ([9]), et largement accepté depuis, pour le DNA en double hélice, implique la séparation progressive des deux chaînes et la formation sur chacune d'elles d'une chaîne complémentaire dont la séquence des bases s'apparie spécifiquement par liaisons hydrogène avec celle de la chaîne-modèle pour former une nouvelle double hélice. Ce schéma semble s'appliquer également au DNA en simple chaîne du phage ΦX 174, puisque sa forme de réplication est en double hélice ([10]).

Par conséquent, si la réplication d'un RNA viral en simple chaîne obéit aux mêmes lois, sa forme de réplication devrait être aussi en double hélice. L'étude radiocristallographique de la portion hélicale du RNA de transfert ([11]) suggère qu'une telle double hélice ne devrait pas différer fondamentalement dans sa structure de la double hélice de DNA, et par conséquent qu'elle devrait avoir des propriétés hydrodynamiques voisines. D'autre part, un tel RNA serait résistant à la dégradation par la ribonucléase et devrait présenter une transition thermique brusque ([12]).

La présente Note établit qu'un RNA infectieux ayant les propriétés d'une double hélice existe dans les cellules Krebs II infectées par le virus EMC.

1° *Isolement, à partir du RNA infectieux extrait des cellules infectées, d'une fraction résistante à la ribonucléase et ayant un coefficient de sédimentation de* 20 S. — Il a déjà été indiqué (1) que la majorité du RNA infectieux extrait par le phénol des cellules infectées a des propriétés de sédimentation voisines, sinon identiques à celles du RNA extrait du virus purifié.

Cette étude a été reprise après modification de la méthode d'extraction de façon à extraire toutes les fractions de RNA cellulaires dans un état non dégradé. Un détergent (dodécyl-sulfate de sodium) est ajouté avant l'extraction par le phénol. Le DNA, qui est aussi extrait, est détruit par de la désoxyribonucléase débarrassée de traces de ribonucléase (13). Le RNA est ainsi extrait de cellules Krebs II infectées par le virus EMC, à différentes phases d'un cycle unique d'infection, et analysé en gradient de saccharose selon les conditions déjà décrites (1). Cette analyse confirme à nouveau qu'à toutes les étapes de l'infection, la majorité de l'infectivité titrable a un coefficient de sédimentation d'environ 37 S, comme le RNA extrait du virus purifié.

Cependant on observe, et uniquement après qu'ait commencé la réplication du RNA (à partir de 2 h après l'infection) un second pic infectieux sédimentant légèrement en avant du composé 18 S du RNA ribosomal. Son coefficient de sédimentation, déduit de cette position, est estimé à 20 S. Il ne constitue qu'une proportion faible de l'infectivité totale, mais cette proportion augmente vers la fin du cycle d'infection quand les cellules sont en voie de lyse. Un traitement ménagé par la ribonucléase permet une discrimination radicale entre cette fraction et la fraction 37 S : la fraction 20 S résiste totalement à ce traitement, tandis que le reste de l'infectivité est détruit.

Ces deux caractères, sédimentation et résistance à la ribonucléase, joints à celui d'accumulation dans les cellules mourantes à la fin de l'infection virale, ont permis l'isolement de cette forme à un état suffisamment pur, jugé par le critère de l'infectivité.

2° *Propriétés de la forme infectieuse* 20 S. — Du point de vue de ce même critère biologique, différentes propriétés ont été étudiées comparativement au composé 37 S en simple chaîne. Le tableau I résume les résultats de cette étude.

Il doit être mentionné que la résistance à la ribonucléase de la fraction 20 S n'est que relative. Elle est diminuée en faible force ionique et par le chauffage.

Récemment, nous avons pu achever la purification de ce matériel, en le séparant des composés de faible poids moléculaire par filtration en gel Sephadex G 200 : le matériel purifié est orcinol positif et Dische négatif,

TABLEAU 1.

Propriétés de la fraction 20 S, *comparées à celles du RNA viral en simple chaîne.*

Traitement ou propriété.	Fraction 20 S.	Fraction 37 S (extraite des cellules infectées ou du virus purifié).
Effet de la ribonucléase (Armour cristallisée, 1 μg/ml, 22° C, 30 mn en ClNa 0,15 M + citrate de sodium 0,015 M)	Infectivité inchangée	Infectivité réduite à 0,001 % de l'infectivité initiale
Effet de l'aldéhyde formique (0,18 % 2 h, 22° C en Cl Na 0,015 M, citrate de sodium 0,0015 M, pH 6,7)	Infectivité inchangée	Infectivité réduite à 2 % de l'infectivité initiale
Solubilité (en 1,5 M ClNa)	Soluble	Insoluble
Densité apparente en sulfate de césium, après centrifugation à l'équilibre de densité (35 000 t/mn, 45 h dans le rotor SW 39 de la Spinco Modèle L	1,57 (*)	1,63 (*)

(*) Mesuré par réfractométrie. A titre de comparaison, la densité du DNA est de 1,41-1,42 ; celle d'un hybride DNA-RNA : 1,49 [14].

indiquant la présence d'une majorité de ribose. L'étude de sa transition thermique, par l'augmentation de son absorption à 260 mμ, indique une température de fusion très élevée ($T_f = 84°C$ en ClNa 0,015 M-citrate de sodium 0,0015 M, et 96°C en ClNa 0,15 M-citrate de sodium 0,015 M). La haute infectivité spécifique de ce matériel (5.10^4 unités formatrices de plages/μg) suggère, sans toutefois être une preuve formelle, son identité avec le matériel infectieux.

Discussion. — Les propriétés de la forme 20 S résumées ci-dessus sont caractéristiques d'une molécule à structure secondaire hautement organisée. Sa densité apparente en sulfate de césium, aussi bien que l'absence de désoxyribose détectable, éliminent l'hypothèse qu'il s'agisse d'un hybride DNA-RNA, déjà fort improbable pour les raisons exposées au début de cette Note. Nous admettons donc que cette forme est un RNA en double hélice, faite d'une chaîne de RNA viral et d'une chaîne complémentaire par ses bases. En lui attribuant un comportement hydrodynamique identique à celui du DNA, son poids moléculaire, déduit du coefficient de 20 S [15], serait de 6,7 millions, ce qui correspond approximativement au double du poids moléculaire du RNA viral en simple chaîne.

Nous suggérons également que cette forme constitue la forme de réplication du RNA viral. Le fait qu'elle n'existe qu'à l'état de traces durant

la phase active de réplication du RNA viral et qu'elle ne s'accumule qu'à la fin du cycle d'infection peut s'expliquer de deux façons :

1° l'état en double hélice aurait une vie très courte, et chacune des doubles hélices nouvellement formées serait aussitôt ouverte à nouveau, peut-être par la polymérase virale, pour une nouvelle réplication;

2° le nombre des doubles hélices fonctionnelles pourrait demeurer restreint durant la phase active de réplication : la plupart des nouvelles hélices formées seraient séparées en leurs deux chaînes constitutives, les chaînes contenant l'information virale initiant sur les ribosomes une synthèse protéique spécifique, tandis que les chaînes complémentaires seraient détruites ou réintroduites dans le cycle de réplication.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) A. T. H. Burness, A. D. Vizoso et F. W. Clothier, *Nature*, 197, 1963, p. 1177; L. Montagnier et F. K. Sanders, *Nature*, 197, 1963, p. 1178.

(2) L. Montagnier et F. K. Sanders (sous presse).

(3) P. Doty, H. Bœdtker, J. R. Fresco, R. Haselkorn et M. Litt, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 45, 1959, p. 482.

(4) F. K. Sanders, J. Huppert et J. M. Hoskins, *Symp. Soc. Exp. Biol.*, 12, 1958, p. 123.

(5) E. Reich et R. M. Franklin, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 47, 1961, p. 1212; F. K. Sanders, Observations impubliées.

(6) E. H. Simon, *Virology*, 13, 1961, p. 105; F. K. Sanders, Observations impubliées.

(7) E. Reich, R. M. Franklin, A. J. Shatkin et E. L. Tatum, *Science*, 134, 1961, p. 556 et *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 48, 1962, p. 1238.

(8) C. Weissmann, L. Simon et S. Ochoa, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 49, 1963, p. 407; D. Baltimore et R. M. Franklin, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 9, 1962, p. 388; R. Eason, M. S. Cline et R. M. S. Smellie, *Nature*, 198, 1963, p. 479.

(9) J. D. Watson et F. H. C. Crick, *Cold Spr. Harb. Symp. quant. Biol.*, 18, 1953, p. 123.

(10) R. L. Sinsheimer, B. Starman, C. Nagler et S. Guthrie, *J. Mol. Biol.*, 4, 1962, p. 142.

(11) M. Spencer, W. Fuller, M. H. F. Wilkins et G. L. Brown, *Nature*, 194, 1962, p. 1014.

(12) E. P. Geiduschek, J. W. Moohr et S. B. Weiss, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 48, 1962, p. 1078.

(13) J. Polatnick et H. L. Bachrach, *Analyt. Biochem.*, 2, 1961, p. 161.

(14) R. C. Warner, H. H. Samuels, M. I. Abbott et J. S. Krakow, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 49, 1963, p. 533.

(15) P. Doty, B. B. Mc Gill et S. A. Rice, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 44, 1958, p. 432.

(*Virus Research Unit, Medical Research Council Laboratories, Carshalton, Surrey, Angleterre.*)

MICROBIOLOGIE. — *Un phénomène singulier : des « spores mobiles » chez des grandes Bactéries.* Note (*) de Mlle **Berthe Delaporte** ([1]), présentée par M. Maurice Lemoigne.

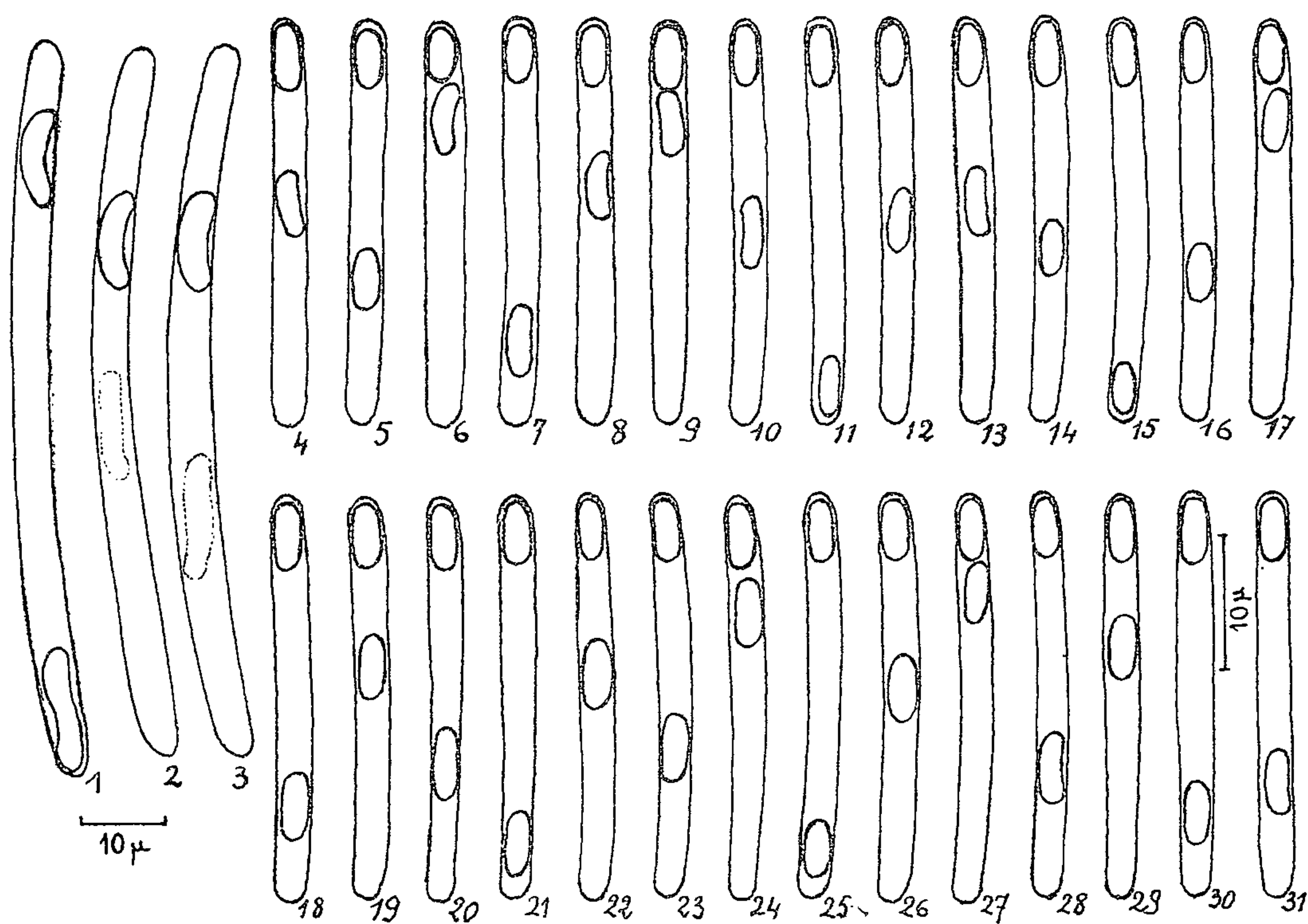
B. Collin a décrit, en 1913, deux très grands Bacilles habitant l'ampoule rectale de têtards de Batraciens. L'un est en bâtonnet souvent légèrement courbé et faiblement atténué aux deux extrémités. Il mesure environ 5×40 à 75 μ, parfois 95 μ et produit régulièrement deux grandes spores ayant $3,5\times10$ μ, débutant au pôle ou presque au pôle, généralement courbées en forme de haricot. L'autre, presque aussi large (2,5 à 4 μ), souvent plus long (40 à 60 μ, parfois 100 à 120 μ), produit aussi deux spores, situées près du pôle. Ces « spores » apparaissent, au cours de leur formation et lorsqu'elles sont mûres, du point de vue morphologique (forme, aspect, réfringence, colorabilité, lieu de formation) et cytologique, avec l'aspect qu'ont les spores des *Bacillus* de taille courante, qui sont bien connues ([2]). Ces bactéries sont mobiles, même lorsqu'elles sont sporulées, avancent assez rapidement en tournant sur elles-mêmes selon leur grand axe en décrivant une hélice lâche, changent fréquemment de sens de marche, l'un ou l'autre pôle étant en avant. Collin les a nommées *Bacillus camptospora* et *B. enterothrix*. Nous les avons fréquemment rencontrées dans divers têtards.

En observant une goutte du contenu cæcal de têtards, diluée dans une goutte d'eau, entre lame et lamelle au microscope, nous avons observé une dizaine de fois un phénomène surprenant. Dans une bactérie tout à fait semblable aux autres, souvent mobile, de protoplasme ayant la réfringence des autres, c'est-à-dire très transparent, contenant deux spores polaires paraissant mûres ou presque, bien formées, assez réfringentes, mais souvent nettement moins que lorsqu'il s'agit de spores complètement mûres, nous avons vu l'une des deux spores se déplaçant en allant alternativement du pôle à l'autre spore, en tournant sur elle-même autour de son grand axe. En voici quelques cas.

En avril 1959, un *B. camptospora* ayant deux grosses spores réfringentes paraissant mûres, en haricot, nous a montré ce phénomène pendant 45 mn, l'une des spores restait fixe, l'autre faisait le trajet entre le pôle et l'autre spore en environ 4 s, sans arrêt ou seulement un arrêt très bref à chaque extrémité.

Au mois de juin 1962 nous avons revu plusieurs fois un phénomène similaire. Une fois, dans une préparation faite 2 h 30 mn auparavant, une spore d'une bactérie bisporée a montré ce même mouvement, mais plus lent. Chaque trajet durait 10 à 15 s, parfois 20 s; la spore mobile n'atteignait pas tout à fait l'autre spore.

Une autre fois, le 19 juin, dans une préparation faite depuis 1 h 15 mn, nous avons vu un *B. camptospora* mesurant 4,8 × 88 μ, à deux spores en haricot, ressemblant en tous points aux spores de certaines des autres bactéries de la préparation, non complètement mûres, pratiquement non réfringentes, apparaissant grises. L'une, de 3,5 × 12 μ, était nettement en haricot et ne bougeait pas, l'autre, de 3,1 × 13 μ était, selon les instants, soit nettement en haricot, soit légèrement en forme de S, avec des formes inter-



Dessins : 1, 2, 3 : Décalques des photos 32, 38, 39. — 4 à 31 : Décalques d'une suite de photos du 20 juin 1963 : *B. enterothrix*. La rapidité du mouvement n'a pas permis de toujours prendre les photos en bout de trajet.

médiaires, comme si elle était un peu molle; elle se promenait en allant et venant d'un pôle à l'autre spore, en tournant autour de son grand axe et s'arrêtait par moments. Ces spores étaient quelquefois distantes de 54 μ. Après environ 15 mn d'observation de ce manège, une trentaine de photos ont été prises (*fig.* 32 à 39 et 1 à 3); vers la fin , la spore mobile a subi une dégénérescence. Elle est restée vers le centre de la bactérie pendant plus de 35 mn sans bouger (*fig.* 34 à 37). Excitée alors par de légers tapotements sur la lamelle, elle n'a pas bougé (*fig.* 2 et 38). 10 mn plus tard, après des excitations plus violentes, elle s'est éloignée un peu plus de l'autre spore, est devenue davantage en bâtonnet, plus longue et plus étroite, puis s'est lysée progressivement jusqu'à ne plus montrer qu'une silhouette à peine visible (*fig.* 3 et 39), comme serait une membrane vide avec une très

petite masse grise à un pôle. La distance de la spore stable au pôle, qui était, sur la première photo, 9 μ, est devenue rapidement (1 mn 35 s plus tard) 16 μ et s'est allongée lentement à 19 μ.

Les 19 et 20 juin 1963, cinq autres cas ont été trouvés dans des *B. enterothrix* ayant 2,5 μ de large et une cinquantaine de microns de long, avec deux spores non complètement mûres, d'aspect identique au début de l'observation, mais cependant souvent la spore mobile était légèrement plus étroite que l'autre, comme si sa formation était un peu moins avancée.

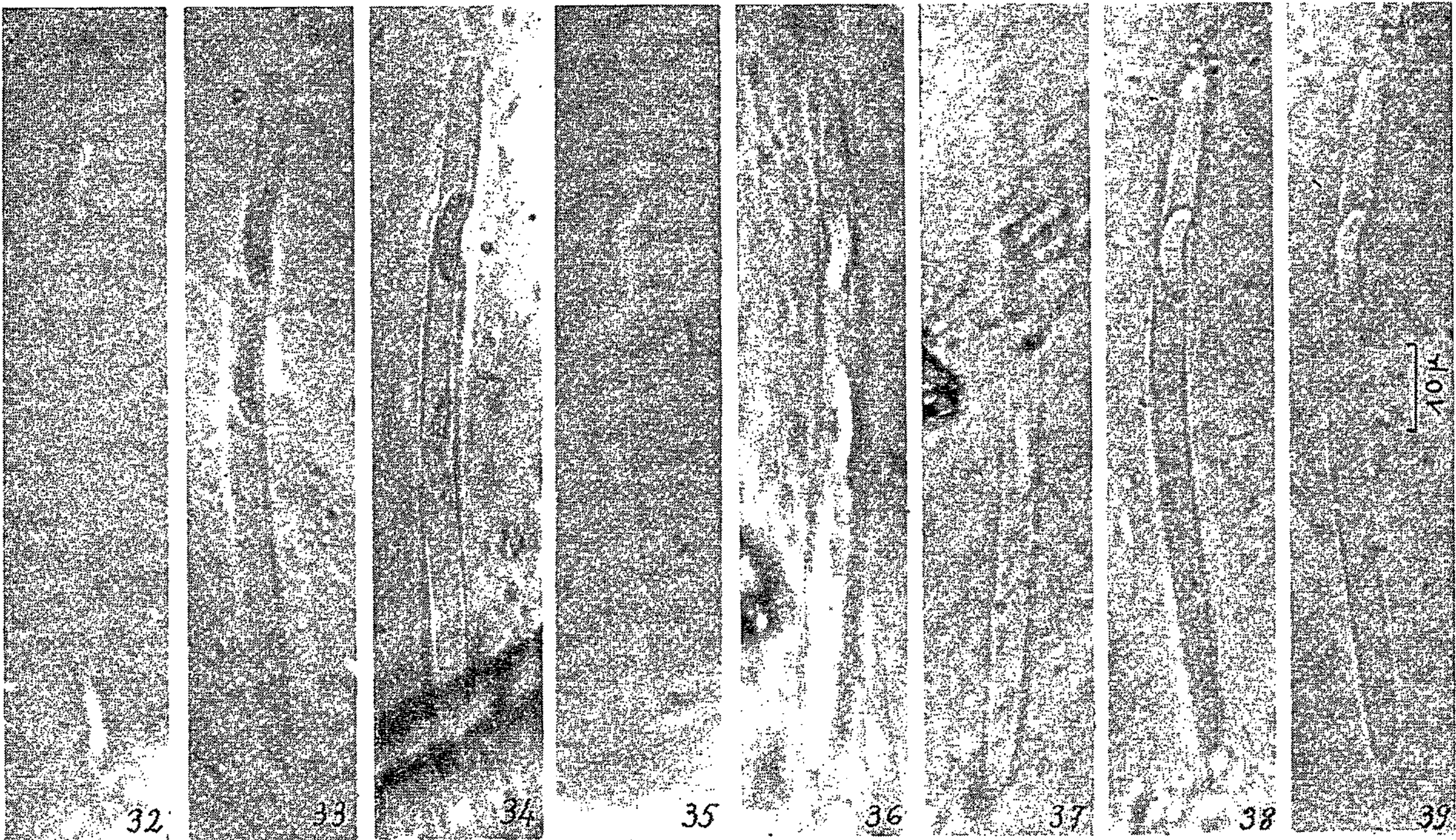
Dans un cas, après observation pendant 1 h 30 mn d'un *B. enterothrix* dont l'une des spores avait fait le trajet en 75 s, un autre *B. enterothrix* a été trouvé avec deux spores, l'une à un pôle, l'autre très proche. Cette dernière, à peine plus étroite que la première, s'est déplacée en allant vers l'autre pôle qu'elle a atteint en 1 mn; elle est repartie immédiatement, est allée contre l'autre spore, puis à quatre reprises elle s'en est éloignée de quelques microns et est revenue contre la spore, puis est repartie au pôle qu'elle a atteint en 1 mn 25 s. Ensuite, elle n'a plus bougé. Des photos ont été prises de ces deux cas.

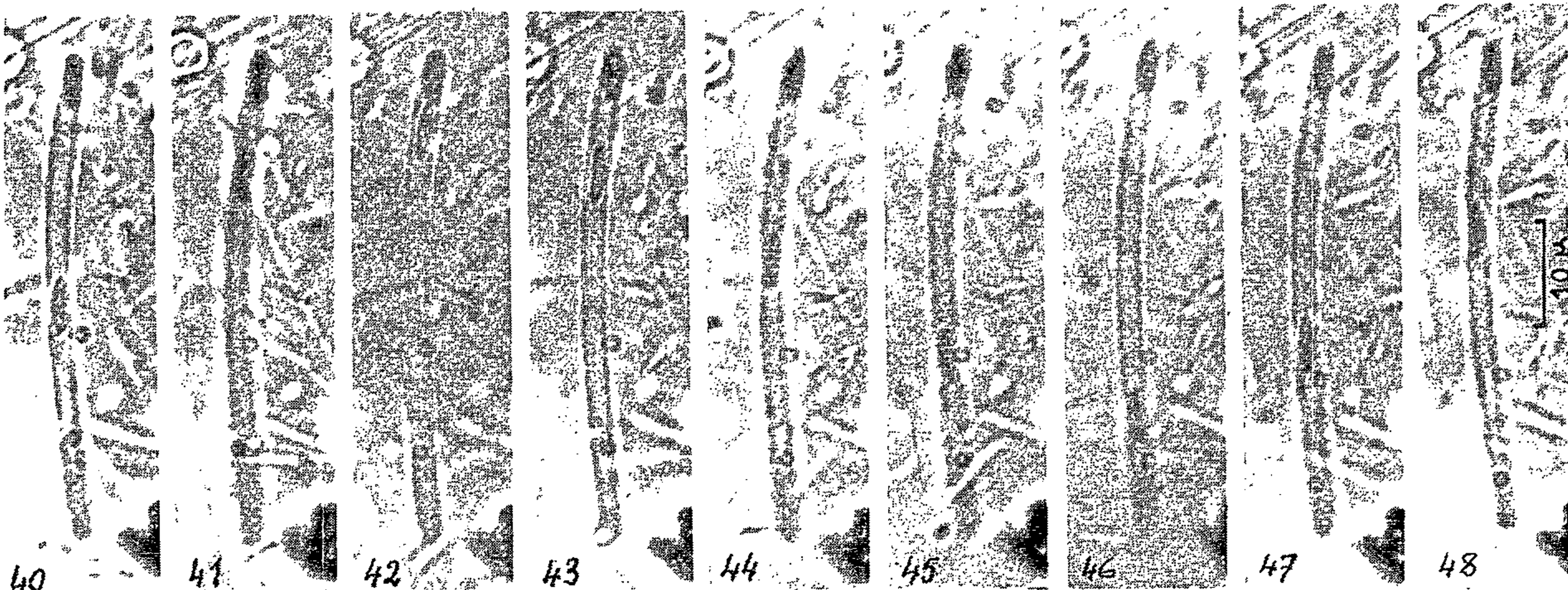
Le lendemain, dans une préparation observée depuis 1 h 25 mn, près du bord de la lamelle est vu un *B. enterothrix* (2,5 × 51 μ) à deux spores pas très mûres; la spore mobile est légèrement plus étroite. La première photo a été prise quand la spore mobile se trouvait au milieu de la bactérie (*fig.* 40), l'autre était tout à fait polaire; les figures 40 à 57 montrent la suite des déplacements. 10 s plus tard elle touche l'autre spore (*fig.* 42), s'en décolle immédiatement, passe 10 s plus tard au milieu (*fig.* 44) puis continue vers le pôle; elle y reste quelques secondes sans bouger puis repart vers l'autre spore qu'elle atteint en une quinzaine de secondes (*fig.* 49) reste 30 s contre elle, puis s'en décolle de quelques microns (*fig.* 51) et y revient (*fig.* 52); elle fait cinq fois ce petit manège de va-et-vient à une distance proche; elle repart ensuite vers le centre (*fig.* 56) et y reste 30 mn; elle y subit finalement une lyse (*fig.* 57) en même temps que la spore polaire s'éloigne un peu du pôle et que la bactérie se lyse. Dix-neuf photos ont été prises pendant ces déplacements.

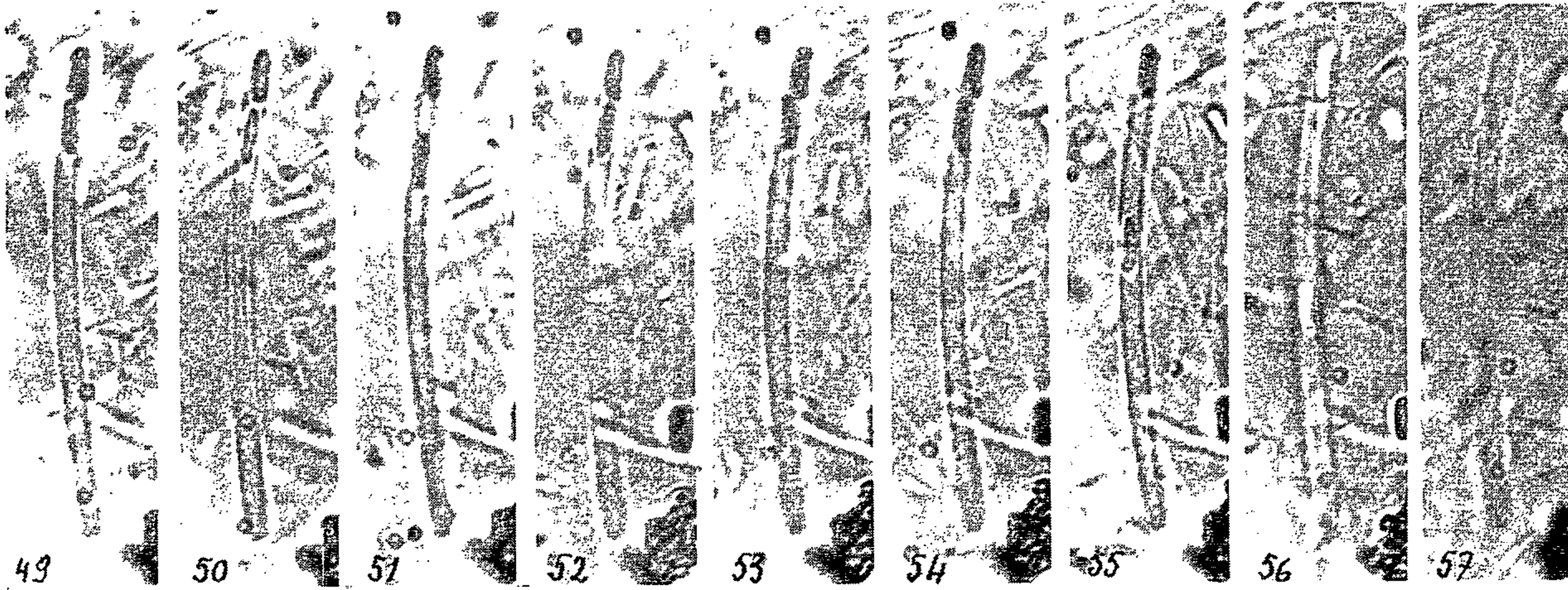
Explication des figures.

Photos : 32 à 39. — *B. camptospora*, le 19 juin 1962. 32 : Temps 0; 33 : 20 s plus tard; 34 à 37 : la spore fait plusieurs trajets entre le pôle et l'autre spore; 37 : 2 mn 55 s; 38 : 38 mn 10 s; 39 : 38 mn 35 s.

Photos 40 à 57 : *B. enterothrix*, le 20 juin 1963. 40 : temps 0; spore au centre; 41 : la spore va vers l'autre spore; 42 : 10 s; 44 : 20 s après la figure 40; 46 : arrêt de la spore qui, sans atteindre le pôle, va repartir vers l'autre spore; 47 : 6 s après la figure 46; 49 : la spore reste sans bouger près de l'autre pendant 30 s; 49 à 54 : va-et-vient à distance proche cinq fois, soit pendant environ 1 mn; 55 à 57 : la spore atteint le centre environ 30 mn après la figure 40 et se lyse progressivement tandis que la spore polaire s'éloigne un peu du pôle.


10 µ
32
33
34
35
36
37
38
39


10 µ
40
41
42
43
44
45
46
47
48


49
50
51
52
53
54
55
56
57

Ensuite, sur la même préparation, un autre *B. enterothrix* beaucoup plus court (2,8 × 31 μ) a été vu; il était très rapidement mobile ainsi que beaucoup d'autres bactéries mais avait une spore mobile, plus mince que l'autre, dont les déplacements étaient spécialement rapides : elle faisait le trajet du pôle à l'autre spore ou dans l'autre sens en 3 ou 4 s, quelquefois 10 s. Après un certain temps la bactérie s'est ralentie et 46 photos ont été prises dont nous donnons les décalques (*fig.* 4 à 31).

Sur une autre préparation, faite 1 h auparavant puis regardée pendant 45 mn, une bactérie à spore mobile a été trouvée. L'observation de huit trajets a été minutée de façon précise. La durée du trajet était de l'ordre de 1 mn, avec souvent un ou deux arrêts, au cours du trajet ou en bout, de 10 à 40 s. A un moment, vers le milieu, la spore a été animée de petits mouvements d'oscillation sur place très rapides pendant 5 ou 6 s, puis elle a repris son chemin habituel.

Ces observations nous ont paru tellement curieuses et inattendues que nous croyons devoir les signaler. Les différences entre ces divers cas ne sont que légères et consistent surtout en des rapidités de déplacement diverses. Nous ne parlons ici que de bactéries à deux spores ([3]). Il y a toujours, au début de l'observation, deux « spores » paraissant tout à fait normales, identiques, si ce n'est quelquefois des dimensions à peine plus petites de la « spore », mobile comme serait une spore de développement un peu moins avancé. L'une des « spores » reste polaire, inchangée, et parfois s'éloigne légèrement du pôle vers la fin de l'observation, tandis que l'autre va alternativement de l'autre pôle, sa place normale, à l'autre « spore ». Elle fait un trajet, qui peut être de 60 μ, en des temps variant de 3 s à 1 ou 2 mn et marque fréquemment des temps d'arrêt en un point quelconque. On peut observer plusieurs dizaines de fois de suite le trajet. Lorsque des photos de ce phénomène ont été prises, nous avons souvent constaté, après un certain temps, un très long arrêt de la « spore » mobile, puis une forte altération, que nous attribuons, sans aucune preuve certaine, à l'intense éclairement nécessaire pour prendre des photos.

Pourquoi cette « spore » se comporte-t-elle si différemment des autres ? Quel est l'état du cytoplasme de cette bactérie ? Nous n'en savons rien. La paroi de la bactérie semble n'être pour rien dans le mouvement; elle paraît souvent légèrement réfringente et à double contour visible très étroit, comme chez les autres.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme A.-M. Wyssmann.

([2]) Nous croyons que ce sont des spores véritables bien que nous n'ayons pu en observer la thermorésistance ni la composition chimique. Elles sont libérées dans le milieu extérieur après dégénérescence de la bactérie sporogène.

([3]) Nous signalerons d'ici peu le cas d'un *Spirillum præclarum* à « spore » unique mobile, ainsi que le mouvement accompagnant la sortie de la spore.

(*Laboratoire de l'École des Hautes Études, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Activité formamidasique et pathogénéité des Mycobactéries*. Note (*) de MM. **Paul Hauduroy** et **Mahmoud Muftic** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

K. Konno et coll. [2] ont indiqué récemment qu'il était possible de déceler le pouvoir pathogène des Mycobactéries par une réaction enzymatique. Les Mycobactéries pathogènes en effet ne semblent pas posséder d'enzyme capable de décomposer la formamide alors qu'au contraire les Mycobactéries « saprophytes » paraissent en avoir. Cette réaction est spécifique et a une grande importance puisqu'elle permettrait en principe de déterminer au laboratoire l'existence d'un pouvoir pathogène sans obligation de pratiquer des inoculations aux animaux et sans avoir besoin de recourir aux multiples techniques préconisées à l'heure actuelle.

Nous avons repris les essais du Docteur Konno et de ses collaborateurs sur 238 souches de Mycobactéries de la Collection de l'Institut d'Hygiène de Lausanne. On verse sur les cultures en milieu de Löwenstein-Jensen une solution tampon phosphates $m/15$ à pH 7,0 avec 0,2 % de « Tween 80 » et on les met en suspension avec une baguette de verre. Après centrifugation pendant 30 mn, le sédiment est repris dans la même solution tamponnée et à nouveau centrifugé pendant le même temps. On les met ensuite en suspension dans une solution de formamide 0,00164 molaire dans un tampon phosphaté (pH 7,0, $\mu = m/15$) à la concentration de 10 mg de Mycobactéries (poids humide) par millilitre et on le place à l'étuve pendant 20 h.

La production nulle ou plus ou moins importante d'ammoniaque est jugée avec la réaction phénol-hypochlorite modifiée par l'un de nous [3].

Trois réactifs sont nécessaires pour cette réaction.

I. Mélanger 1 g de *p*-nitroaniline avec 2 ml d'acide chlorhydrique concentré et 20 ml d'eau. Chauffer jusqu'à dissolution complète du *p*-nitroaniline. Ajouter 100 ml d'eau et, après refroidissement, ajouter 20 ml d'eau dans laquelle on a fait dissoudre 0,5 g de nitrite de sodium. Il se produit un précipité et l'on ajoute alors de l'eau jusqu'à 500 ml.

II. Mélanger 25 g de phénol cristallisé avec 10 ml d'eau. Ajouter en agitant 54 ml d'hydroxyde de sodium 5 N. Diluer avec de l'eau jusqu'à 600 ml.

III. Dissoudre dans 300 ml d'eau chaude 25 g d'hypochlorite de chaux. Ajouter en agitant 135 ml d'une solution de carbonate de sodium à 20 %. Bien mélanger, chauffer jusqu'à ébullition, filtrer.

Les mélanges I, II, III doivent être conservés en bouteilles de verre brun au réfrigérateur.

La réaction est pratiquée comme suit : on ajoute à 1 ml de chaque échantillon à éprouver 0,1 ml du réactif I dilué avant l'emploi à 1 : 100 et 0,1 ml du réactif II, puis immédiatement 0,4 ml du réactif III.

Attendre 10 mn pour voir apparaître une teinte bleue (filtre 650 mμ). La lecture est faite définitivement entre la 15e et la 30e minute.

La technique utilisée est une modification de celle pratiquée par Konno et ses collaborateurs. Une étude comparative a montré que les résultats étaient semblables dans leur ensemble, notre technique paraissant cependant plus sélective et plus sensible.

Elle se traduit pratiquement par une absence de coloration du surnageant (réaction négative : Mycobactéries pathogènes) ou par une coloration bleue plus ou moins marquée (réaction positive : Mycobactéries saprophytes).

On trouvera dans le tableau I la liste des espèces de Mycobactéries utilisées dans nos essais ainsi que les résultats obtenus.

TABLEAU I.

	Formamidase.			
Mycobactérium.	Négative.	Intensité moyenne.	Positive.	Total.
Tuberculosis	74	5	0	79
Avium	11	0	0	11
B. C. G.	0	3	0	3
Kansasii	3	13	0	16
Battey	0	3	0	3
species	45	6	31	82
piscium	2	1	0	3
minetti	0	0	1	1
pellegrini	0	0	1	1
rubrum	0	0	1	1
phlei	0	0	4	4
fortuitum	0	0	11	11
smegmatis	0	1	20	21
aquæ	1	1	0	2
		TOTAL		238

Les bacilles tuberculeux que nous avons employés provenaient tous de malades cliniquement atteints de tuberculose. Nos résultats montrent, comme l'a affirmé Konno, que toutes ces Mycobactéries sont incapables de décomposer la formamide et devraient par conséquent être « considérées comme pathogènes ».

Les réactions d'intensité moyenne (couleur bleue plus ou moins pâle du surnageant) se produisent avec quelques rares bacilles tuberculeux authentiques, avec des Mycobactéries dites atypiques, avec des souches de B. C. G., ce qui dans l'ensemble paraît correspondre à des constatations cliniques.

Mycobacteria sp. donnent des résultats tantôt positifs tantôt négatifs. Il ne nous est pas possible pour le moment de les interpréter d'une façon plus précise. Les réactions obtenues avec *M. aquæ* font supposer, soit à des exceptions, soit à l'existence d'un pouvoir pathogène pour un animal à sang froid.

Nous ajouterons que quelques essais limités, pratiqués sur *E. coli*, *B. subtilis*, plusieurs germes du genre *Salmonella* se sont montrés sans intérêt car il n'y avait pas de rapport entre les résultats de la réaction et le pouvoir pathogène.

Les résultats obtenus par Konno et ses collaborateurs et par nous-mêmes dans cette réaction semblent donc bien permettre de juger au laboratoire du pouvoir pathogène d'une Mycobactérie et ceci d'une façon relativement simple. Nous estimons cependant, étant donné l'importance du fait mis en évidence, que l'étude de 90 souches par Konno et ses collaborateurs et de 238 souches par nous-mêmes n'est pas suffisante pour permettre de formuler une conclusion définitive.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Hovanessian.

(2) K. KONNO, H. NAGAYAMA, S. YAMADA et S. OKA, *Amer. Rev. resp. Dis.*, 86, 1962, p. 119.

(3) MAHMOUD MUFTIC, *Experientia* (sous presse).

(*Institut d'Hygiène*, 19, *rue César-Roux, Lausanne.*)

VIROLOGIE. — *Influence de la méthionine sulfoximine sur trois souches du virus de la Mosaïque du Tabac.* Note (*) de MM. **Camille Izard** et **Detmer Brouwer**, transmise par M. Pierre Dangeard.

La méthionine sulfoximine est susceptible d'inhiber la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac. Les expériences effectuées sur trois souches différentes ont permis de mettre en valeur le comportement particulier de la souche « Para ». L'inhibition n'est pas additive à celle de la thiouracile et n'a pu être levée par l'uracile ou la méthionine.

La méthionine sulfoximine est connue comme agent causal de l'hystérie du Chien (1). Antagoniste de la méthionine, elle inhibe la croissance de *Leuconostoc mesenteroides* (2) et provoque sur la feuille de Tabac, l'apparition de halos chlorotiques, rappelant les symptômes de l'infection par *Pseudomonas tabaci* (3). Dans le cadre de recherches plus générales concernant l'action de certains antimétabolites sur la croissance et les viroses, nous avons étudié cette substance sur trois souches du virus de la Mosaïque du Tabac : souche « normale » (WMT-N), souche « plantain » (VMT-RH) (4), souche « Para » (VMT-para) (5).

Ces trois souches sont très différenciées, notamment en ce qui concerne les symptômes produits sur *N. tabacum* var. White Burley ainsi que sur les espèces *N. debneyi* et *N. paniculata*. Bien que la parenté des trois virus soit connue, nous l'avons vérifiée par voie sérologique, en utilisant la technique d'Outcherlouny en présence d'un immunsérum spécifique pour le virus de la mosaïque du tabac; les résultats ont été positifs pour les trois souches.

Pour effectuer nos essais, nous avons utilisé comme source de virus de jeunes plants de *N. debneyi* infectés. Pour les dosages, nous avons expérimenté avec la méthode classique des lésions locales sur demi-feuilles de *N. glutinosa* maintenues en survie au laboratoire. En général, nous n'avons pas utilisé de carborandum. Tous les résultats ont été exprimés en pour-cent de lésions locales par rapport aux témoins.

Au cours d'expériences préliminaires avec des mélanges de méthionine sulfoximine et des virus N et RH, nous avons observé que l'antimétabolite diminuait le nombre des lésions locales. La valeur de l'inhibition était pratiquement la même pour les deux virus bien que la souche RH soit caractérisée par la présence de méthionine (6). Par la suite, nous avons expérimenté avec les trois souches, chaque demi-feuille recevant 0,1 ml de mélange. Ci-après les résultats obtenus pour six répétitions (tableau I).

Il est clair que la méthionine sulfoximine inhibe fortement les souches VMT-N et VMT-RH; en outre, il est intéressant de noter le comportement particulier de la souche « Para » qui semble beaucoup moins susceptible.

Afin de savoir s'il s'agissait vraiment d'un arrêt de la multiplication du virus dans la feuille, nous avons examiné successivement les trois hypo-

TABLEAU I.

Méthionine sulfoximine (mg/l)	VMT-N.	VMT-RH.	VMT-Para.
0	100	100	100
20	66	61	98
50	33	24	88
250	13	5	77
500	6	3	69

thèses suivantes : inhibition *in vitro*, inhibition d'installation, empêchement du processus nécrogène.

Les virus ont été incubés soit avec de l'eau soit avec la méthionine sulfoximine à raison de 250 mg/l pour N et RH, 500 mg/l pour « Para ». Après un séjour de 2 h à la température du laboratoire, les mélanges ont été dialysés contre l'eau courante à 18°C pendant 8 h puis inoculés. Dans tous les cas, nous avons retrouvé les virus intacts ce qui élimine l'hypothèse de l'inactivation *in vitro*.

La possibilité d'une inhibition d'installation a été étudiée avec la souche N en mélange avec la méthionine sulfoximine à 250 mg/l. Aussitôt l'inoculation effectuée, les feuilles ont été lavées à l'eau. Dans ces conditions, nous n'avons jamais observé d'inhibition. En effet, les essais, répétés trois fois, ont donné 100 % de lésions pour les témoins et 97 % pour les mélanges. Par conséquent il est peu probable que la méthionine sulfoximine entrave l'installation du virus.

En ce qui concerne l'arrêt du processus nécrogène, les feuilles ont été inoculées avec les différentes souches, lavées à l'eau et mises à sécher à la température du laboratoire. Après quoi elles ont été traitées à l'aide d'un pinceau, soit avec de l'eau, soit avec l'antimétabolite à 500 mg/l. L'ensemble des feuilles a été réparti en deux lots, dont un lot témoin pour le décompte des lésions; l'autre étant broyé 24 h après l'inoculation, dialysé 12 h contre l'eau courante et réinoculé en présence de carborandum. Nous avons trouvé pour la souche N et pour le lot témoin, 100 % de lésions en l'absence de méthionine sulfoximine et 2 % avec l'inhibiteur. Dans le même temps, les extraits dialysés appartenant à la série des feuilles traitées par l'eau accusaient 100 % de lésions; ce pourcentage tombait à 30 % pour la série traitée par l'inhibiteur. Des résultats très voisins ont été obtenus avec la souche RH. Par contre, les expériences n'ont pu être poursuivies avec la souche « Para » qui résiste beaucoup plus à l'inhibiteur. Quoi qu'il en soit, il ne paraît pas que l'action de la méthionine sulfoximine soit imputable pour l'essentiel, à un simple ralentissement du processus nécrogène.

Les essais précédents supposant une inhibition de la multiplication du virus *in vivo*, nous avons procédé à de nouvelles expériences en donnant l'inhibiteur non plus en mélange mais à l'aide d'un pinceau, de manière à

bien séparer l'inoculation du traitement. Dans tous les cas, l'inhibiteur a été appliqué *après l'inoculation* et sur feuilles non humides. Au cours d'une première série d'expériences effectuées avec la souche N, nous avons étudié l'influence du temps séparant l'inoculation du traitement. Il est apparu que la méthionine sulfoximine est facilement absorbée par la feuille et qu'elle inhibe fortement la multiplication du virus, car lorsqu'elle est appliquée 23 h après l'inoculation elle provoque encore 45 % d'inhibition. Par ailleurs, nous avons observé que la sensibilité des feuilles vis-à-vis de l'inhibiteur était variable; c'est ainsi qu'une concentration égale à 50 mg/l peut inhiber totalement les souches N et RH. Dans les mêmes conditions, la souche « Para » n'est inhibée qu'à 40 % environ. Cette dernière constatation nous a amenés à expérimenter avec la thiouracile, inhibiteur connu [(7), (8)].

Nous avons donc effectué des expériences d'ensemble, portant à la fois sur les trois souches et les deux antimétabolites. Ci-après, les résultats obtenus pour trois répétitions :

	Méthionine sulfoximine ou thiouracile (mg/l)					
	0.	5.	10.	20.	50.	100.
VMT-N	–	72	67	30	9	2
	100	(108)	(119)	(72)	(37)	(13)
VMT-RH	–	82	71	22	10	3
	100	(88)	(71)	(21)	(7)	(2)
VMT-Para	–	106	105	74	44	38
	100	(93)	(93)	(87)	(53)	(49)

Entre parenthèses, les pour-cent obtenus avec la thiouracile.

Il apparaît que, toutes choses égales, la méthionine sulfoximine est plus active pour la souche « Normale » que la thiouracile; pour la souche RH, les deux inhibiteurs sont également efficaces. Enfin, la résistance de la souche « Para » est confirmée.

Pour préciser le mode d'action de la méthionine sulfoximine, nous l'avons utilisée en mélange avec la thiouracile; en aucun cas nous n'avons observé un phénomène d'additivité. Par ailleurs, lorsque nous ajoutions de l'uracile, seule l'inhibition déterminée par la thiouracile était supprimée; il est donc certain que les deux inhibiteurs n'agissent pas sur le même système.

Voulant nous rendre compte de l'influence de la structure chimique sur les propriétés inhibitrices, nous avons éprouvé la méthionine sulfoxide et la méthionine sulfone; aucune de ces deux substances ne s'est révélée active pour les trois souches. De plus, étant donné que la méthionine sulfoximine est antagoniste de la méthionine, voire de l'acide glutamique, nous avons essayé de lever l'inhibition avec ces deux substances mais les résultats ont été négatifs; il en a été de même avec la norvaline et la norleucine que nous avons éprouvées en raison des analogies de structure avec la méthionine.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) H. R. BENTLEY et MC DERMOTT et coll., *Nature*, 165, 1950, p. 150.
(2) Y. HEATHCOTE, *Nature*, 164, 1949, p. 439.
(3) C. BRAUN ARMIN, *Phytopathology*, 45, 1955, p. 659.
(4) F. O. HOLMES, *Phytopathology*, 31, 1941, p. 1089.
(5) E. KÖHLER et M. PANJAN, *Ber. deutsch. Bot. Ges.*, 61, 1943, p. 175.
(6) C. A. KNIGHT, *J. Biol. Chem.*, 171, 1947, p. 297.
(7) B. COMMONER et F. MERCER, *Nature*, 168, 1951, p. 113.
(8) B. COMMONER et F. MERCER, *Arch. Biochem. and Biophys.*, 35, 1952, p. 278.

(*Institut Expérimental des Tabacs, Bergerac.*)

CANCÉROLOGIE. — *Sur la corrélation entre pouvoir cancérogène et énergies de transition électroniques.* Note (*) de M. **Shou-Sin Sung**, présentée par M. Louis de Broglie.

En étudiant théoriquement la famille des méthylbenzacridines, on est conduit à observer, à la suite d'une statistique portant sur des faits purement expérimentaux, que pour être carcinogène, une substance organique, de quelque famille qu'elle soit, doit absorber dans une région supérieure à 3 545 Å.

Dans un travail précédent (1), nous avons montré qu'il existait dans la famille des méthylbenzacridines étudiée, une corrélation très satisfaisante entre le pouvoir oncogène et certaines énergies de transition électroniques. Poursuivant l'investigation dans cette direction, nous avons appliqué exactement la même méthode de calcul à sept autres molécules de la même famille dont six ont leur région mésophénanthrénique ou région K encombrée par un substituant. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

	I.	II.	ΔE_1.	ΔE_2.
1.3.4.10-tétraméthyl-7.8-benzacridine	50	20	0,872	1,128
6.10-diméthyl-7.8-benzacridine	0	0	0,883	1,152
1.6.10-triméthyl-7.8-benzacridine	20	0	0,878	1,141
1.2.6.10-tétraméthyl-7.8-benzacridine	–	3	0,873	1,133
1.3.6.10 » »	–	9	0,874	1,138
1.4.6.10 » »	–	3	0,870	1,126
2.3.6.10 » »	–	0	0,879	1,143

Nota. — 1° I, indice de pouvoir oncogène par badigeonnage; 2° II, indice de pouvoir oncogène par injection; 3° les ΔE_i, exprimées en unités β, sont des différences d'énergie entre l'état fondamental et le $i^{\text{ième}}$ niveau virtuel; 4° le pouvoir oncogène des molécules dont la région K est encombrée a été déterminé par Zajdela, Buu-Hoï et Jacquignon (2); 5° pour le numérotage des substituants, *voir* (3).

En examinant l'ensemble des résultats du précédent et du présent travail concernant 28 molécules de méthylbenzacridines, on s'aperçoit que 13 des 14 substances pathogènes ont leur ΔE_2 inférieure à 1,163 et 11 des 14 composés inoffensifs ont leur ΔE_2 supérieure à cette valeur, si bien qu'en admettant que le fait d'avoir ΔE_2 inférieure à une certaine valeur constitue une condition nécessaire et non suffisante pour être cancérogène, on n'a pour le moment qu'une seule exception.

Ce fait encourageant nous incite à chercher s'il n'existe pas de faits expérimentaux de nature à renforcer notre conviction. A cette fin, nous avons consulté trois livres : *Ultraviolet spectra of aromatic compounds* (4), *Absorption spectra in the ultraviolet and visible region* (5) et *Survey of compoundes which have been tested for their carcinogenic activity* (6). Nous avons relevé 172 composés qui figurent à la fois dans le premier ou le second et le troisième Ouvrage. Nous sommes donc théoriquement

en mesure de comparer le pouvoir carcinogène et le spectre d'absorption, deux faits purement expérimentaux. Mais on sait que la spectroscopie pratiquée sur de telles grosses molécules en solution ne donne qu'une bande continue sans pouvoir distinguer des blocs nets correspondant à des transitions électroniques individuelles.

On peut cependant se tirer d'affaire de la manière suivante. On classera ces spectres en deux catégories : dans la catégorie A, le spectre ne s'étend pas au-delà de 3 545 Å, et dans la catégorie B, il s'étend dans les régions où les longueurs d'onde sont supérieures à cette valeur, ceci en négligeant l'absorption lorsque $\log \varepsilon$ (ε, coefficient d'extinction moléculaire) est inférieur à l'unité. Dans ces conditions, puisque nous avons remarqué dans notre dernier travail que tous les composés pathogènes avaient un pic d'absorption situé entre 3 545 et 3 680 Å, on ne devrait s'attendre à trouver dans la catégorie A que des composés inoffensifs. Par contre, la catégorie B pourrait contenir tout aussi bien des substances pathogènes que normales, puisque cela dépend des structures détaillées du spectre qu'on ne distingue pas.

Les résultats sont résumés dans le tableau II.

TABLEAU II.

	Total (172).	Catégorie A (73).	Catégorie B (99).
Cancérogènes	42 (24 %)	0	42 (42 %)
Non cancérogènes	117 (68 %)	69 (95 %)	48 (48 %)
Difficiles à classer	13 (8 %)	4 (5 %)	9 (9 %)

Comme prévu, on constate en effet qu'il n'y a dans la catégorie A aucun composé indiscutablement cancérogène. Il y a tout au plus quatre composés difficiles à classer. Par contre, tous les corps puissamment carcinogènes se trouvent dans la catégorie B parmi lesquels citons comme exemples : 3.4-benzopyrène, 3.4.8.9-dibenzopyrène, 1.2.3.4-dibenzopyrène, cholanthrène, 20-méthylcholanthrène, le groupe des méthylbenzanthracènes et le groupe des méthylbenzacridines, etc.

Pour mieux faire ressortir la valeur de cette statistique, nous recourerons à une autre statistique. Le recueil du Service Américain de Santé précité (6) a été rassemblé en trois étapes. Si nous nous intéressons au pourcentage de composés cancérogènes dans chacun de ces trois lots de substances, on trouve :

TABLEAU III.

	Total.	Cancérogènes.	Pourcentage.
Première édition	696	169	23
Deuxième »	633	153	24
Supplément I	779	189	24

Comme l'a remarqué l'éditeur de ce recueil, la statistique est étonnamment fidèle à elle-même. Quand on prélève au hasard un lot de substances, on trouve toujours environ un quart d'entre elles cancérogènes. Dans le petit échantillonnage de 172 composés que nous avons prélevé de ce recueil, il y a aussi 24 % de corps pathogènes.

(*) Séance du 1er juillet 1963.
(1) S. S. SUNG, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 633.
(2) F. ZAJDELA, N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Acta un. intern. contre le Cancer*, 15, 1959, p. 723.
(3) O. CHALVET et S. S. SUNG, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2092.
(4) R. A. FRIEDEL et M. ORCHIN, John Wiley and sons, Inc., New-York.
(5) L. LANG, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences.
(6) Federal Security Agency, U. S. Public Health Service.

ERRATUM.

—

(*Comptes rendus* du 6 mai 1963.)

Note présentée le 29 avril 1963, de M. *Philibert Russo*, sur la position du Lias aux abords du plateau de la Croix-Rousse (Lyon) :

Page 4044, 2e ligne, M. *Philibert Russo* a été prénommé par erreur *Philippe*.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 AOUT 1963.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Marston Morse** adresse en hommage à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux de mathématiques.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Bidrag till Kungl. Svenska Vetenskaps-Akademiens historia.* I. Arne Holmberg. *Anders Johan Sthål*, 1767-1844. — II. *The heritage from Newton and Linnaeus. Scientific links between England and Sweden in bygone times.*

2° National Academy of sciences. National Research Council. *United States IGY bibliography*, 1953-1960.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur l'introduction de l'énergie libre dans la Thermodynamique cachée des particules.* Note (*) de M. **Louis de Broglie.**

L'auteur introduit dans la Thermodynamique cachée des particules une notion d'énergie libre convenablement définie et en fait des applications.

Dans des Notes antérieures (1), nous avons introduit les principes d'une Thermodynamique de la particule isolée qu'on peut aussi appeler « Thermodynamique cachée des particules ». Or, dans une Note récente (2), M. Georges Lochak a signalé qu'il y aurait intérêt à introduire dans cette thermodynamique la notion d'énergie libre. Mais cette introduction doit se faire d'une manière qui doit être bien précisée et c'est l'objet de la présente Note.

Désignons par q la quantité de chaleur cédée à une particule par le thermostat caché et par Q le potentiel quantique de cette particule. Les formules de notre thermodynamique nous donnent dans le système propre de la particule

$$S = S_0 - k\frac{M_0}{m_0} = S_0 - k - \frac{kQ}{m_0 c^2} = S_0 - k - \frac{Q}{T}, \tag{1}$$

d'où

$$\delta q = -T\,\delta S = \delta Q. \tag{2}$$

Il est essentiel de remarquer que, malgré leur égalité, les grandeurs δq et δQ ont des sens physiques très différents : en effet, δq est la quantité de chaleur échangée entre le thermostat caché et la particule tandis que δQ est la variation de la masse propre de cette particule qui en résulte. La chaleur q circule uniquement entre le thermostat et la particule et n'intervient aucunement dans la dynamique de la particule et ses échanges d'énergie avec l'extérieur.

L'énergie de la particule peut s'écrire

$$W = m_0 c^2 + E_c + V + Q, \tag{3}$$

où V est l'énergie potentielle classique et E_c l'énergie cinétique $\left[(M_0 c^2/\sqrt{1-\beta^2}) - M_0 c^2\right]$ qui, à l'approximation newtonienne, se réduit à $(1/2) m_0 v^2$, v étant la vitesse définie par la formule du guidage. Soit $\mathcal{T}$ le travail extérieur, c'est-à-dire l'énergie fournie par la particule au milieu extérieur. Si nous posons, par définition,

$$U = E_c + V, \tag{4}$$

la conservation de l'énergie nous impose d'écrire

(5) $$\delta\mathfrak{T} = -\delta(U + Q)$$

et si nous adoptons comme définition de l'énergie libre,

(6) $$F = U - TS,$$

nous avons

(7) $$\delta\mathfrak{T} = -\delta(U + Q) = -\delta(U - TS) = -\delta F.$$

Nous retrouvons donc la formule classique $\delta\mathfrak{T} = -\delta F$: elle entraîne que l'état le plus stable correspond à la valeur minimale de F.

Mais nous devons remarquer que la définition adoptée pour l'énergie libre n'est pas identique à celle qui est adoptée par la Thermodynamique usuelle. Dans celle-ci, en effet, on considère un corps qui contient une énergie mécanique et calorifique *totale* U et qui peut échanger avec l'extérieur de la chaleur et du travail. On est alors amené à écrire

(8) $$\delta U = \delta q - \delta\mathfrak{T}$$

δq étant ici la chaleur *reçue* de l'extérieur par le corps et $\delta\mathfrak{T}$ le travail qu'il *fournit* à l'extérieur. En posant

(9) $$F = U - TS,$$

on obtient pour une transformation réversible

(10) $$\delta\mathfrak{T} = -\delta(U - TS) = -\delta F.$$

Mais, dans le problème que nous étudions, les choses sont différentes. Nous avons une particule dont l'énergie est donnée par la formule (3); cette particule est en contact avec un milieu extérieur auquel elle ne peut emprunter ou fournir que du travail (énergie mécanique non désordonnée), mais elle est aussi en contact avec le thermostat caché auquel elle ne peut donner ou emprunter que de la chaleur avec variation correspondante de sa masse propre. La conservation doit être valable pour les échanges d'énergie entre la particule et le milieu extérieur, abstraction faite de la présence du thermostat caché qui ne peut intervenir dans ces échanges et dont la présence se manifestera seulement dans nos calculs par la nécessité de prendre des moyennes sur la position de la particule.

C'est ainsi que nous avons été amené à prendre pour U la définition (4) qui est différente de la définition thermodynamique usuelle puisque cette grandeur ne représente pas la totalité de l'énergie du système considéré. Et, quand nous avons posé $F = U - TS$, nous avons obtenu une définition de l'énergie libre qui diffère de celle de la Thermodynamique classique, d'abord parce que U n'a pas la même définition dans les deux théories et aussi parce que S n'est pas l'entropie du système considérée (la parti-

cule ne contenant pas de chaleur sous forme d'énergie moléculaire désordonnée), mais est celle du thermostat caché qui, lui, est un réservoir de chaleur.

Bref, la raison essentielle de la différence qui existe entre les formules (7) et (10) malgré l'identité de leurs aspects est qu'une particule n'est pas un corps macroscopique contenant de la chaleur sous forme d'agitation moléculaire interne.

Nous allons maintenant donner quelques exemples d'application de nos formules.

a. Électron dans un atome d'hydrogène. — Pour simplifier, nous considérerons seulement le cas des états complètement stationnaires de l'atome H où la vitesse de guidage v est nulle. On a alors $U = V = -(e^2/r)$. Or j'ai pu démontrer ([3]) qu'en théorie de la double solution, le théorème du Viriel s'écrit

$$(11) \qquad 2\overline{(E_c + Q)} - \overline{(\vec{r}.\overrightarrow{\text{grad}}\,V)} = 0,$$

ce qui donne ici, avec $E_c = 0$ et $-(\vec{r}.\overrightarrow{\text{grad}}\,V) = V$,

$$(12) \qquad \overline{V} + 2\overline{Q} = 0.$$

Les moyennes sont prises en $|\psi|^2$, c'est-à-dire sur les fluctuations Bohm-Vigier.

Comme dans les états quantifiés $V + Q = \text{Cte}$ quelle que soit la position de la particule, nous avons

$$(13) \qquad \delta(V + Q) = \delta(\overline{V} + \overline{Q}) = \frac{1}{2}\delta\overline{V} = -\delta\overline{Q} = T\,\delta\overline{S}.$$

On voit aisément que, pour les transitions avec émission d'énergie, on a $\delta\overline{V} < 0$ et, par suite, $\delta Q > 0$. D'où pour ces transitions,

$$(14) \qquad \delta\mathfrak{T} = -\delta(U + Q) = -\frac{1}{2}\delta\overline{V} = \delta\overline{Q}.$$

La diminution $-\delta V$ de l'énergie potentielle compense donc à la fois la production du travail extérieur et l'augmentation δQ de l'énergie de masse propre. On voit que la conservation de l'énergie oblige ici l'entropie S à diminuer. La stabilité des états est donc déterminée par la diminution de l'énergie libre F et non par l'augmentation de l'entropie, ce qui paraît conforme aux conceptions de M. Lochak.

Naturellement, s'il y a apport d'énergie extérieure ($\delta\mathfrak{T} < 0$), $V + Q$ augmente, l'augmentation de V provenant à la fois de l'apport d'énergie extérieure et de la diminution de l'énergie de masse propre Q accompagnée d'une augmentation de l'entropie S.

b. Cas de l'oscillateur linéaire harmoniques. — Dans les états stationnaires de l'oscillateur linéaire harmonique, la phase φ de l'onde ne dépend que du temps et la vitesse de guidage $\vec{v} = -(1/m)\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\varphi$ est nulle. Quant

à l'énergie potentielle, elle a la forme $V = (1/2)Kx^2$. On a donc $U = V = (1/2)Kx^2$. Or le théorème du Viriel (11) nous donne ici

$$\overline{Q} = \overline{V}. \tag{15}$$

On peut donc écrire

$$\overline{U - Q} = \overline{V + Q} = \overline{V} + \overline{Q} = 2\overline{V} = 2\overline{Q} \tag{16}$$

et

$$\delta\mathfrak{G} = -\delta(\overline{U + Q}) = -\delta(\overline{U - TS}) = -2\delta\overline{V} = -2\delta\overline{Q}; \tag{17}$$

quand l'oscillateur émet de l'énergie vers l'extérieur, les deux potentiels V et Q diminuent en moyenne de la même quantité. Contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'atome H, la diminution de V s'accompagne d'une augmentation de S, mais il y a toujours diminution de $F = U - TS$.

c. Cas d'une particule qui n'échange pas d'énergie avec l'extérieur. — Nous étudierons enfin le cas d'une particule en dehors de tout champ ($V = 0$) qui n'échange aucune énergie avec l'extérieur. Ses variations d'énergie correspondront donc seulement à des variations de sa masse propre dues à des emprunts ou à des cessions de chaleur au thermostat caché et ici nous devons nous attendre à voir les états stables de la particule correspondre aux maximums de l'entropie S.

Nous allons comparer deux états de même énergie de la particule : l'un, l'état *m*, où l'onde ψ est assimilable à une onde monochromatique plane, l'autre, l'état *s*, où l'onde ψ est une superposition d'ondes planes monochromatiques de même fréquence. Dans l'état *m*, Q est nul et F_m se réduit à l'énergie cinétique. Dans l'état *s*, Q n'est pas nul et l'on peut démontrer que $\overline{Q}_s > 0$. Comme l'énergie $E_c + Q$ reste constante, nous avons dans les deux cas $F = E_c + Q = \overline{E}_c + \overline{Q} > 0$. Mais puisque, par hypothèse, le travail extérieur $\mathfrak{G}$ est nul, nous avons pour la transition $s \to m$

$$\delta_{sm} F = \delta_{sm}\overline{E}_c + \delta_{sm}\overline{Q} = 0, \tag{18}$$

d'où

$$\delta_{sm}\overline{Q} = -T\,\delta_{sm}\overline{S} = -\overline{Q}_s < 0 \tag{19}$$

et, par suite,

$$\delta_{sm}\overline{S} > 0, \qquad \delta_{sm}\overline{E}_c > 0. \tag{20}$$

Ainsi, lors de la transition $s \to m$, il y a à la fois augmentation de l'entropie S et de l'énergie cinétique. Pour une particule qui n'échange aucune énergie avec l'extérieur, les états « monochromatiques » *m* sont plus probables que les états de superposition *s*.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 807 et 1052.

(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3601.

(3) *La théorie de la Mesure en Mécanique ondulatoire*, Gauthier-Villars, Paris, 1957, p. 76-77.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur l'approximation d'un problème différentiel linéaire avec conditions aux limites.* Note (*) de M. **Marc Atteia**, présentée par M. Jean Leray.

L'auteur propose une méthode de variation de la longueur du pas dans l'intégration approchée d'un problème différentiel de conditions aux limites.

1. *Écriture du système aux différences finies.* — Considérons le problème différentiel

$$\text{(1)} \qquad \begin{cases} M(y) = y'' + q_1(x)y' + q_2(x)y = s(x), \\ y(a) = y_0, \qquad y(b) = y_1, \qquad x \in [a, b]. \end{cases}$$

Nous supposerons que ce problème admet, dans $[a, b]$, une solution dont les dérivées existent et soient continues jusqu'à l'ordre 4 au moins.

Nous noterons $\{x_i\}$ une subdivision de $[a, b]$ telle que

$$a = x_0 < x_1 < x_2 < \ldots < x_{n-1} < x_n = b$$

et nous poserons

$$x_{i+1} - x_i = h_i.$$

En utilisant les développements de $y(x_{i+1})$ et de $y(x_{i-1})$ autour de x_i, on obtient

$$\frac{h_i}{h_{i-1}+h_i}\,\frac{2 - q_1(x_i)h_i}{D_i}y(x_{i-1}) - y(x_i) + \frac{h_{i-1}}{h_{i-1}+h_i}\,\frac{2 + q_1(x_i)h_{i-1}}{D_i}$$

$$= \frac{h_i h_{i-1}\, s(x_i)}{D_i} + \nu(x_i;\, h_i;\, h_{i-1};\, y) \qquad [i = 1, \ldots, (n-1)];$$

$$y(x_0) = y_0, \qquad y(x_n) = 1;$$

$$D_i = 2 - q_1(x_i)\,(h_i - h_{i-1}) - q_2(x_i)\,h_i h_{i-1}$$

et

$$\nu(x_i;\, h_i;\, h_{i-1};\, y) = \frac{h_i h_{i-1}}{D_i}\left\{ \left[(h_i - h_{i-1}) + q_1(x_i)\frac{h_i h_{i-1}}{3}\right]\frac{y^{(3)}(x_i)}{3} + \left[\frac{h_i^2 + h_{i-1}^2 - h_i h_{i-1}}{12} + q_1(x_i)\frac{h_i h_{i-1}(h_i - h_{i-1})}{24}\right]y^{(4)}(x_i) + \ldots\right\}.$$

2. *Minimisation de l'ordre du terme d'erreur.* — Afin d'étudier l'ordre du terme d'erreur $\nu(x_i;\, h_i;\, h_{i-1};\, y)$, nous poserons

$$x = a + \int_{t_0}^{t} \varphi(u)\, du = \Phi(t) \qquad (x \in [a, b]),$$

la fonction $\varphi(u)$ étant positive et admettant une dérivée première continue dans $[t_0, t_0+\theta]$.

De ces hypothèses, on en déduit que l'application Φ est biunivoque et admet une application réciproque ψ.

$t=\psi(x)$ a une dérivée première continue.

A une subdivision $\{t_i\}$ de pas $h=1/n$ qui divise $[t_0, t_0+\theta]$ en n intervalles égaux, ψ fait correspondre une subdivision $\{x_i\}$ qui partage $[a, b]$ en n intervalles de façon que

$$t_i=\psi(x_i) \qquad [i=1, \ldots, (n-1)];$$
$$t_0=\psi(a), \qquad t_0+\theta=t_n=\psi(b).$$

Alors

$$h_i=\int_{t_i}^{t_{i+1}} \varphi(u)\,du=h\,\varphi(t_i)+\frac{h^2}{2}[\varphi'(t_i)+\varepsilon(t_i, h)],$$
$$h_{i-1}=\int_{t_{i-1}}^{t_i} \varphi(u)=h\,\varphi(t_i)-\frac{h^2}{2}[\varphi'(t_i)+\varepsilon(t_{i-1}, h)],$$

avec

$$\lim_{h\to 0}\varepsilon(t_i, h)=0, \quad \forall\{t_i\}.$$

Posons

$$a_1(t)=q_1[\Phi(t)], \qquad a_2(t)=q_2[\Phi(t)];$$
$$f_n(t)=\left(\frac{d^n y}{dx^n}\right)_{x=\Phi(t)};$$
$$\nu(x_i; h_i; h_{i-1}; y)=\frac{h^4\varphi^2(t_i)+\ldots}{2-h^2[a_1(t_i)\,\varphi'(t_i)+a_2(t_i)\,\varphi^2(t_i)]+\ldots} \times\left\{\left[\varphi'(t_i)+\frac{a_1(t_i)}{2}\varphi^2(t_i)\right]\frac{f_3(t_i)}{3}+\frac{\varphi^2(t_i)}{12}f_4(t_i)+\ldots\right\}.$$

Pour que ν soit d'ordre supérieur à h^4, il faut et il suffit que

$$(2) \qquad \forall t_i\left[\varphi'(t_i)+\frac{a_1(t_i)}{2}\varphi^2(t_i)\right]\frac{f_3(t_i)}{3}+\frac{\varphi^2(t_i)}{12}f_4(t_i)=0.$$

Supposons maintenant que d^3y/dx^3 ne s'annule pas dans $[a, b]$.

La relation (2) peut alors s'écrire

$$\frac{f_4(t_i)}{4f_3(t_i)}+\frac{\varphi'(t_i)}{\varphi^2(t_i)}=-\frac{a_1(t_i)}{2} \quad \text{pour } \forall t_i.$$

En remarquant que

$$\frac{d}{dx}\log\left|\frac{1}{\psi'(x)}\right|=\frac{\varphi'(t)}{\varphi^2(t)},$$

on en déduit

$$\psi'(x)=\frac{1}{C}|y^{(3)}(x)|^{\frac{1}{4}}e^{\int_a^x\frac{q_1(v)}{2}dv}=\frac{1}{\varphi(t)}, \quad \forall x\in\{x_i\} \qquad (C=\text{Cte}).$$

Puisque

$$\int_a^b d\psi = t_n - t_0, \qquad C = \frac{1}{t_n - t_0}\int_a^b |y^{(3)}(v)|^{\frac{1}{4}} e^{\int_a^v \frac{q_1(w)}{2}dw}\, dv.$$

3. *Détermination pratique de la subdivision* $\{x_i\}$. — Calcul de $\bar{y}$, solution approchée du problème (1) utilisant un procédé aux différences finies à pas constant.

Calcul de $\bar{y}'(x)$:

$$\bar{y}'(x_i) = \frac{\bar{y}(x_{i+1}) - \bar{y}(x_{i+1})}{2h} \qquad [i = 1, \ldots, (n-1)],$$

$$\bar{y}'(x_0) = \frac{\bar{y}(x_i) - \bar{y}(x_0)}{h}, \qquad \bar{y}'(x_n) = \frac{\bar{y}(x_n) - \bar{y}(x_{n-1})}{h}.$$

Calcul de $\bar{y}^{(3)}(x)$ connaissant $\bar{y}(x)$ et $\bar{y}'(x)$. Nous utiliserons la relation linéaire

$$\bar{y}^{(3)} = L(\bar{y}, \bar{y}', x)$$

sachant qu'on a exactement

$$y^{(3)} = L(y, y', x).$$

Intégration approchée de $\bar{\psi}'(x)$, approximation de $\psi'(x)$ obtenue en remplaçant $y^{(3)}$ par $\bar{y}^{(3)}$ et

$$Q_1(x) = \int_a^x \frac{q_1(x)}{2}\, dv$$

par $\bar{Q}_1(x)$ lorsque $Q_1(x)$ n'est pas calculable analytiquement.

Calcul de $\bar{h}_0, \bar{h}_1, \ldots, \bar{h}_{n-1}$ sachant que

$$\bar{h}_i = \bar{\Phi}(t_{i+1}) - \bar{\Phi}(t_i).$$

4. *Exemples* :

$$y'' + xy' + y = 2x \qquad [y(0) = 1, y(1) = 0],$$

$$y = e^{-\frac{x^2}{2}}\left[1 - \frac{\int_0^x e^{\frac{t^2}{2}} dt}{\int_0^1 e^{\frac{t^2}{2}} dt}\right].$$

x.	Solution exacte.	Erreur, pas constant.	x.	Erreur, pas variable.
0,1	0,874091	+ 0,000025	0,095	− 0,000019
0,2	0,742746	+ 0,000069	0,190	− 0,000025
0,3	0,610617	+ 0,000119	0,285	− 0,000022
0,4	0,482492	+ 0,000170	0,380	− 0,000016
0,5	0,362106	+ 0,000209	0,475	− 0,000014
0,6	0,253992	+ 0,000230	0,570	− 0,000023
0,7	0,161339	+ 0,000226	0,670	+ 0,000002
0,8	0,086888	+ 0,000188	0,770	− 0,000002
0,9	0,032676	+ 0,000114	0,880	+ 0,000015

$$y'' - \frac{2}{x^2} y = -\frac{1}{x} \qquad [y(2) = y(3) = 0],$$

$$y = \frac{1}{38}\left(19x - 5x^2 + \frac{36}{x}\right).$$

x.	Solution exacte.	Erreur, pas constant.	x.	Erreur, pas variable.
2,1.......	0,0186089	+ 0,0000125	2,085.......	+ 0,0000014
2,2.......	0,0325358	+ 0,0000206	2,170.......	+ 0,0000009
2,3.......	0,0420479	+ 0,0000250	2,260.......	+ 0,0000016
2,4.......	0,0473684	+ 0,0000267	2,350.......	+ 0,0000003
2,5.......	0,0486842	+ 0,0000259	2,445.......	— 0,0000022
2,6.......	0,0461539	+ 0,0000234	2,5475......	— 0,0000026
2,7.......	0,0399123	+ 0,0000193	2,650.......	— 0,0000044
2,8.......	0,0300753	+ 0,0000140	2,755.......	— 0,0000060
2,9.......	0,0167423	+ 0,0000074	2,870.......	— 0,0000054

(*) Séance du 22 juillet 1963.

RHÉOLOGIE. — *Comportement viscoélastique d'un matériau hydrocarboné.* Note (*) de M. CHRISTIAN HUET, présentée par M. Gustave Ribaud.

Comme le liant lui-même, les matériaux hydrocarbonés à usage de revêtements routiers, composés d'un agrégat minéral et d'un liant hydrocarboné (bitume ou goudron), ont un comportement mécanique du type viscoélastique. Pour les intensités de sollicitation suffisamment faibles, on vérifie que ce comportement est linéaire.

Comme pour tous les corps viscoélastiques linéaires, l'étude des propriétés d'un tel matériau est considérablement simplifiée par l'emploi de la transformation de Carson, qui ramène le problème de viscoélasticité à un problème d'élasticité pure.

Le module d'Young complexe $E^*(i\omega)$ est la caractéristique élastique correspondant, dans la représentation complexe du régime sinusoïdal permanent, au module d'Young d'un matériau élastique.

Il est égal au rapport $\sigma^+ ii/\varepsilon^+ ii$ de la contrainte à la déformation complexes. Fonction de la fréquence et de la température, il peut être déterminé par des expériences de mise en vibrations forcées de flexion d'éprouvettes prismatiques du matériau, disposées en console et soumises, à leur extrémité, à une force sinusoïdale d'amplitude constante.

Les grandeurs fournies par l'expérience étant l'amplitude E_0 de la force, l'amplitude z_0 de la flèche à l'extrémité et l'angle φ du retard de la flèche sur la force, cette détermination peut se faire en effectuant l'inversion de l'impédance complexe définie par

$$Z(i\omega) = \frac{F^+}{z^+} = \frac{F_0}{z_0} e^{i\varphi}. \tag{1}$$

Cette inversion est rendue facile par l'emploi, pour les fréquences basses, de l'approximation de Rayleigh, qui relie de façon linéaire l'impédance complexe au module d'Young complexe, par expression

$$Z(i\omega) \simeq Z_R(i\omega) = \gamma E^* - \mu M \omega^2, \tag{2}$$

où γ est un coefficient de forme, M la masse totale de l'éprouvette, et où $\mu \simeq 0{,}246$ pour une console droite.

L'extension de cette approximation au cas viscoélastique se justifie analytiquement et l'on montre que, dans le cas de la flexion d'une console, l'erreur relative α commise sur E^* par l'emploi de l'approximation de Rayleigh est égale à

$$\alpha = 1{,}32 . 10^{-4} |u|^8, \tag{3}$$

où u est une variable sans dimension définie par

$$u^4 = 3 \frac{M\omega^2}{\gamma E^*}. \tag{4}$$

Ce résultat s'obtient à partir de l'inversion du développement en série de Laurent, au voisinage de $u = 0$, de l'impédance réduite exacte, qui est une fonction sans dimension de la variable u, définie par

$$f(u) = \frac{1}{M\omega^2} Z(i\omega), \tag{5}$$

et égale à

$$f(u) = \frac{1}{u} \frac{1 + \operatorname{ch} u \cos u}{\operatorname{ch} u \sin u - \operatorname{sh} u \cos u}. \tag{6}$$

Dans chaque cas de charge, la notion d'impédance réduite permet la description une fois pour toutes, tant dans le cas élastique que visco-élastique, des vibrations forcées d'une poutre droite chargée dans son plan de symétrie, et dont la forme géométrique et le module complexe sont par ailleurs quelconques.

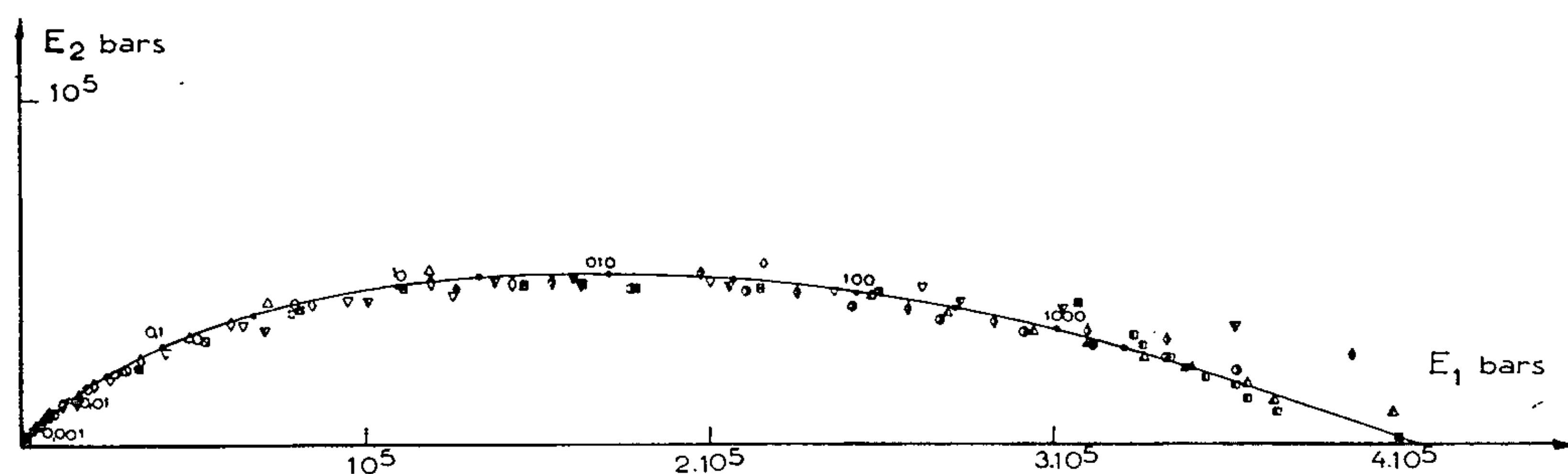


Fig. 1. — Module d'Young complexe d'un béton bitumineux.

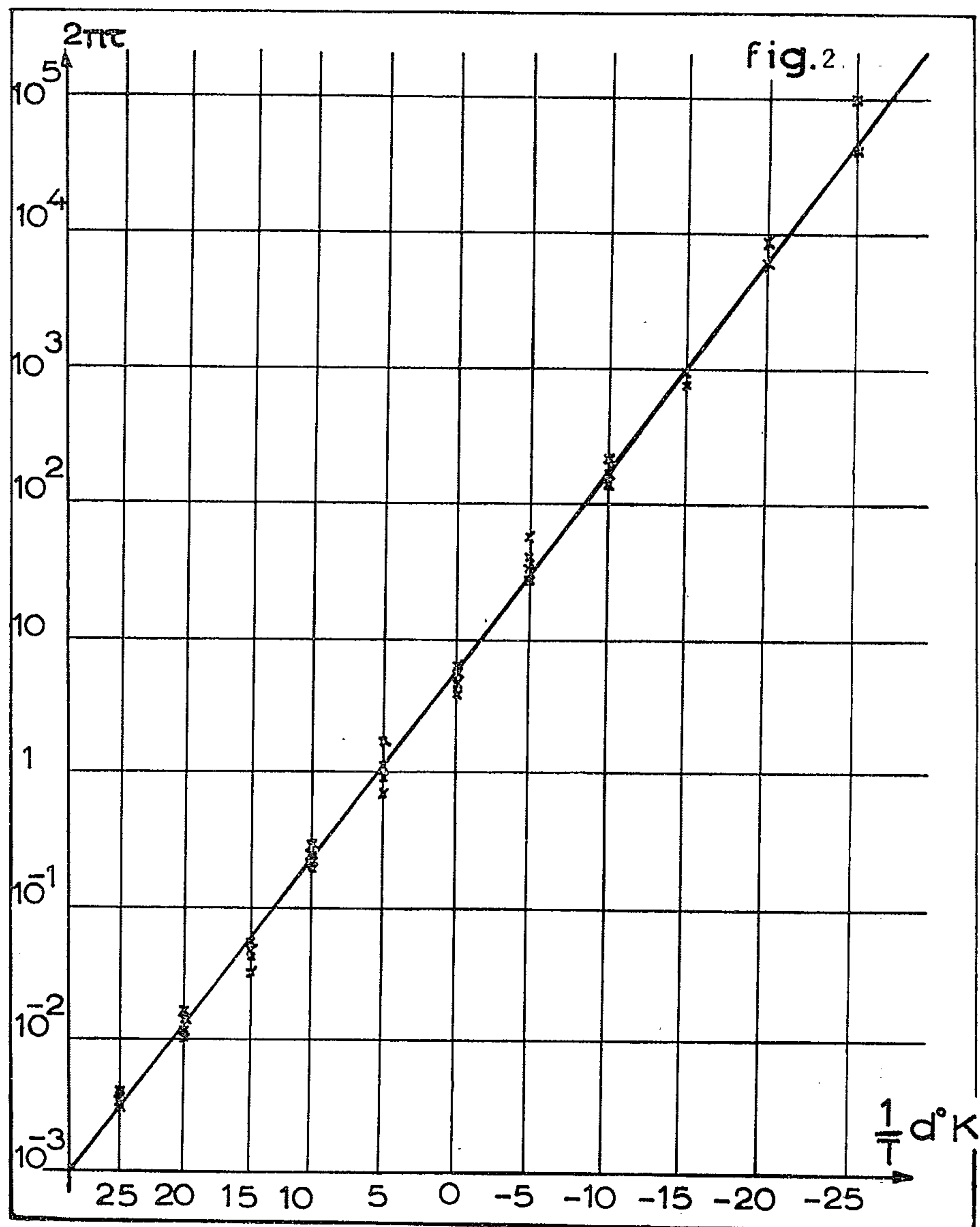
La forme de (4) permet de montrer que, dans le plan complexe de l'impédance complexe réduite, α est constant sur un quart de cercle centré sur l'axe réel et en un point d'abscisse égale à $-\mu$. On utilise cette propriété pour déterminer une condition, portant uniquement sur la valeur du relevé expérimental, satisfaisant à une valeur de l'erreur α commise sur E^* inférieure à une valeur donnée à l'avance.

Il suffit que la vérification de cette condition soit effectuée pour le relevé expérimental correspondant aux conditions les plus défavorables.

Des expériences effectuées en régime sinusoïdal permanent pour quatre décades de fréquence (10^{-2} à 10^{+2} Hz) et une gamme de températures allant de -25 à $+25$°C, ont donné les résultats présentés ci-dessus (*fig.* 1). L'erreur α, commise du fait de l'emploi de l'approximation de Rayleigh, est inférieure à 1 ‰ pour le cas le plus défavorable. Elle est donc parfaitement négligeable devant l'erreur due à l'expérience (quelques pour-cent).

Ces résultats sont représentés dans le plan du module complexe $E^* = E_1 + iE_2$. Ils se répartissent sur une courbe unique indépendante de la fréquence et de la température, dont dépend seule l'abscisse curvi-

ligne du point expérimental. Ceci indique une réciprocité des rôles de la fréquence et de la température. Sur cette courbe, la température est croissante dans le sens des E_1 décroissants, la fréquence croissante dans le sens opposé.



Variations du logarithme de $2\pi\tau$
en fonction de l'inverse de la température absolue.

Le corps présente, pour les basses températures et les hautes fréquences une élasticité instantanée de module E_∞. Pour les hautes températures et les basses fréquences la courbe tend vers l'origine (comportement asymptotique de liquide). On remarque que les tangentes extrêmes font avec l'axe réel des angles différents de $\pi/2$ et différents entre eux. Ces pro-

priétés peuvent être représentées par une expression de la forme

$$(7) \qquad E(i\omega, T) = \frac{E_\infty}{1 + \delta(i\omega\tau)^{-k} + (i\omega\tau)^{-h}}, \qquad \text{où} \quad 0 < k < h < 1.$$

Cette expression correspond au groupement en série de trois modèles à fluage parabolique (dont l'un est dégénéré en ressort pur) définis chacun par une fonction fluage de la forme

$$f(t) = A t^m, \qquad \text{où} \quad 0 \leqq m \leqq 1.$$

Ce modèle possède donc cinq paramètres, dont quatre, E_∞, δ, k et h, sont indépendants de la température et de la fréquence. Ils ne dépendent que de la forme de la courbe globale et peuvent être déterminés par des considérations géométriques. On a trouvé $E_\infty = 405\,000$ bars, $\delta = 2$, $k = 0{,}25$ et $h = 0{,}60$. La courbe calculée avec ces valeurs, indiquée par un trait plein sur la figure, représente parfaitement les résultats expérimentaux (*fig.* 1).

Le cinquième paramètre, τ, ne dépend que de la température. Il détermine le paramétrage en fréquence de la courbe globale. On vérifie que τ est, pour chaque température, défini de façon univoque. On a constaté que $\tau(T)$ peut se mettre sous la forme

$$(8) \qquad \tau(T) = \tau_0 e^{\frac{W}{RT}},$$

où T est la température absolue. W est alors une énergie d'activation qu'on a trouvée égale à $W = 47$ kcal/mole; τ_0 est un temps de retard qu'on a trouvé égal à $\tau_0 = 0{,}146.10^{-9}$ s (*fig.* 2).

A l'expression ci-dessus du module complexe correspond une fonction fluage de la forme

$$(9) \qquad \boxed{A(t) = A_\infty \left[1 + \frac{\delta}{k!}\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^k e^{-\frac{kW}{RT}} + \frac{1}{h!}\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^h e^{-\frac{hW}{RT}} \right].}$$

Dans cette expression on remarque que l'énergie d'activation W se décompose en deux énergies d'activation de fluage, qui sont respectivement

$$W_1 = kW = 12 \text{ kcal/mole} \qquad \text{et} \qquad W_2 = hW = 28 \text{ kcal/mole}.$$

On peut faire correspondre les trois termes de cette équation d'état au comportement moléculaire du bitume (dans l'ordre : cohésion moléculaire, mouvements micro- et macro-browniens). D'autre part, la forme parabolique doit pouvoir être attribuée aux interactions et, en particulier, à un couplage entre forces de rappel et transferts de quantités de mouvement.

(*) Séance du 5 août 1963.

THERMOCINÉTIQUE. — *Influence comparée de l'état de surface d'un métal sur le rayonnement thermique et l'accommodation des molécules gazeuses.* Note (*) de MM. **Daniel Paulmier** et **Jean Gosse**, transmise par M. Gustave Ribaud.

En l'absence d'étude directe de l'influence de la rugosité superficielle, certains auteurs [1] ont transposé au problème du rayonnement thermique d'un métal, des hypothèses formulées pour l'accommodation des molécules gazeuses [2] en régime de Knudsen. Il sera montré qu'une adaptation directe peut conduire à des résultats parfois erronés.

Dans une Note précédente [3], nous avons étudié l'influence sur le rayonnement thermique de la rugosité d'une surface telle qu'elle apparaît en microscopie optique. Des considérations théoriques simples, confirmées par l'expérience, permettent d'exprimer le facteur d'émission totale directement mesurable ε' en fonction du facteur d'émission réel ε

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \frac{S_0}{S_1}(1-\varepsilon)}. \tag{1}$$

Dans cette relation, S_0 représente la surface géométrique apparente de l'échantillon métallique et S_1 sa surface réelle, supérieure à S_0 du fait de la rugosité.

Un raisonnement analogue dans le cas de l'accommodation des molécules gazeuses qui frappent une surface et s'en éloignent après plusieurs réflexions successives, conduit à une relation absolument identique entre les coefficients d'accommodation réel a et apparent a'. On devrait donc en conclure que la rugosité d'une surface métallique gouverne de la même façon le rayonnement et l'accommodation thermiques.

Nous avons entrepris une étude expérimentale dans le but de vérifier le parallélisme de ces deux phénomènes, dans le cas de fils de nickel et de molécules d'hélium ou d'argon. Pour obtenir des états de surface très différents, nous avons eu recours au polissage et dépolissage électrolytiques ainsi qu'au procédé de sublimation [3]. La cellule était évacuée à une pression inférieure à 10^{-6} torr lors des mesures de rayonnement. Les gaz étaient admis sous une pression de l'ordre de 5.10^{-3} torr pour les mesures de conduction moléculaire afin que le libre parcours moyen soit grand par rapport aux dimensions de l'enceinte. Dans ces conditions, l'accommodation s'effectue sur une couche monomoléculaire de gaz résiduels adsorbés à la surface du nickel.

Il résulte des expériences que le coefficient d'accommodation a' relatif à l'énergie de translation dans le cas des gaz rares, est indépendant de la température et augmente plus vite que le facteur d'émission totale ε' en fonction de la rugosité. Un examen au microscope électronique des

répliques en carbone des surfaces étudiées a permis de déceler deux échelles de rugosité : on observe, d'une part, des trous largement ouverts dont le diamètre est de l'ordre de quelques microns, aisément repérables au microscope optique, et d'autre part, de très petites cavités que nous n'avions pu mettre en évidence jusqu'ici parce que de dimensions inférieures à 1 000 Å. Ces deux échelles apparaissent nettement sur le cliché photographique ci-dessous, obtenu au laboratoire de physique de l'état métallique dirigé par M. le Professeur Faivre.



Le tableau ci-dessous présente les résultats relatifs à quatre fils de rugosités différentes, le fil n° 1 possédant le meilleur degré de poli obtenu par sublimation. La relation (1) permet le calcul pour chaque fil des rapports $(S_1/S_0)_{\varepsilon'}$, $(S_1/S_0)_{He}$ et $(S_1/S_0)_A$ relatifs au facteur d'émission ε' et aux coefficients d'accommodation de l'hélium et de l'argon a'_{He} et a'_A.

N° du fil.	ε' à 325° C.	$\left(\frac{S_1}{S_0}\right)_{\varepsilon'}$.	a'_{He}.	$\left(\frac{S_1}{S_0}\right)_{He}$.	a'_A.	$\left(\frac{S_1}{S_0}\right)_A$.
1.............	0,100	1,05	0,215	1,05	0,80	1,05
2.............	0,104	1,09	0,265	1,37	0,84	1,36
3.............	0,106	1,11	0,290	1,54	0,86	1,60
4.............	0,133	1,47	0,380	2,35	0,90	2,36

On constate, mis à part le fil n° 1, que les valeurs de $(S_1/S_0)_r$ restent toujours très inférieures à celles de $(S_1/S_0)_{He}$ et $(S_1/S_0)_A$. Ces derniers rapports sont eux-mêmes très voisins pour chacun des fils bien que les coefficients d'accommodation a'_{He} et a'_A soient nettement différents. Ce résultat serait en faveur d'une influence de la rugosité superficielle indépendante de la nature du gaz.

La comparaison des accroissements relatifs du facteur d'émission totale et du coefficient d'accommodation en fonction des différents états de surface suggère l'explication suivante : grâce à leur faible diamètre (respectivement 2 et 4 Å) les atomes d'hélium ou d'argon s'introduisent dans toutes les cavités grandes et petites, heurtent plusieurs fois la surface métallique en accommodant à chaque impact avant de s'éloigner définitivement. Par contre, en ce qui concerne le rayonnement thermique, la rugosité la plus fine serait sans action sur le facteur d'émission totale, car les dimensions des plus petites cavités sont considérablement inférieures aux longueurs d'ondes moyennes du rayonnement considéré (500°K).

Dans un premier ordre d'idées, les influences distinctes de l'état de surface sur les deux phénomènes permettraient de penser que l'accommodation thermique est plus sensible à la rugosité superficielle que le rayonnement, celui-ci n'étant altéré que par les anfractuosités de dimensions supérieures à une certaine limite.

Une autre conclusion pratique s'attache à ces résultats expérimentaux : si on recherche une surface qui rayonne peu mais sur laquelle les molécules gazeuses accommodent efficacement, il suffira de créer une rugosité extrêmement fine, de telle sorte que l'accroissement de surface soit sans effet sensible sur le rayonnement thermique.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) J. W. Faust, *Thèse Univ. Microfilm, Ann. Arbor*, Michigan, n° 10, p. 107.

(2) J. K. Roberts, *Proc. Roy. Soc.*, 129, 1930, p. 152.

(3) D. Paulmier et J. Gosse, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 381.

(*École Nationale Supérieure des Industries chimiques, Nancy.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Détermination expérimentale de l'entropie de l'hydroxyde de béryllium.* Note (*) de MM. **Alain Baur** et **Alfred Lecocq**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude de la stabilité de l'hydroxyde de béryllium en fonction de la température et de la pression permet de connaître les fonctions thermodynamiques de formation de ce corps avec une précision suffisante pour en calculer l'entropie. La valeur obtenue de 11,2 cal/degré est comparable à celles que donnent d'autres méthodes indirectes.

Dans une étude précédente sur les formes allotropiques de l'hydroxyde de béryllium, nous avons observé que ce corps se décompose à partir de 223°C sous la pression de vapeur saturante de l'eau à cette température soit de 24,5 atm, suivant la réaction $Be(OH)_2 \rightleftharpoons BeO + H_2O$.

Ce phénomène n'est pas particulier à l'hydroxyde de béryllium puisque la boehmite AlOOH est préparée par traitement à l'autoclave de l'hydrargillite $Al(OH)_3$ [1].

Le chauffage pendant un temps minimal de 2 h à température supérieure à 223°C permet d'observer la décomposition complète de l'hydroxyde de béryllium mis en œuvre, aussi bien pour la forme métastable α que pour la forme stable β. L'analyse Debye-Scherrer de la suspension obtenue révèle uniquement la présence d'oxyde. Il n'est pas possible de retrouver les raies caractéristiques de l'hydroxyde de départ, en particulier celles qui correspondent aux plans réticulaires (202) et (400) pour la forme α, (111) et (021) pour la forme β. La concentration limite de détection de ces raies étant de 5 % on peut affirmer que le taux de décomposition est de plus de 95 %.

Ces résultats sont corroborés par l'analyse thermogravimétrique du produit traité sous pression. Les pics de pertes de poids habituellement observés lors de la décomposition d'hydroxydes n'apparaissent pas dans ce cas. Toutefois, il semble qu'il y ait dans le réseau de l'hydroxyde formé une certaine rétention d'eau inorganisée dont la teneur est fonction de la température du traitement à l'autoclave.

Les fonctions thermodynamiques de formation de l'eau et de l'oxyde de béryllium sont connues avec une exactitude satisfaisante [2]. Les équations d'état de l'eau sont données avec une précision supérieure à 10^{-3} et ceci permet le calcul de l'énergie libre de formation de l'eau sous pression à partir des éléments pris dans leur état normal [3].

Si nous supposons qu'à 223°C la variation d'énergie libre pour la réaction de décomposition de l'hydroxyde change de signe, il nous est alors possible de déterminer la valeur de ΔF^0 de formation de $Be(OH)_2$ à cette température.

Nous avons adopté dans l'ensemble des calculs, les formes algébriques linéaires en T pour représenter les variations d'énergie libre des différents constituants de la réaction. Cela signifie que les enthalpies de formation

sont constantes. Cette approximation est légitime dans le faible intervalle de température considéré.

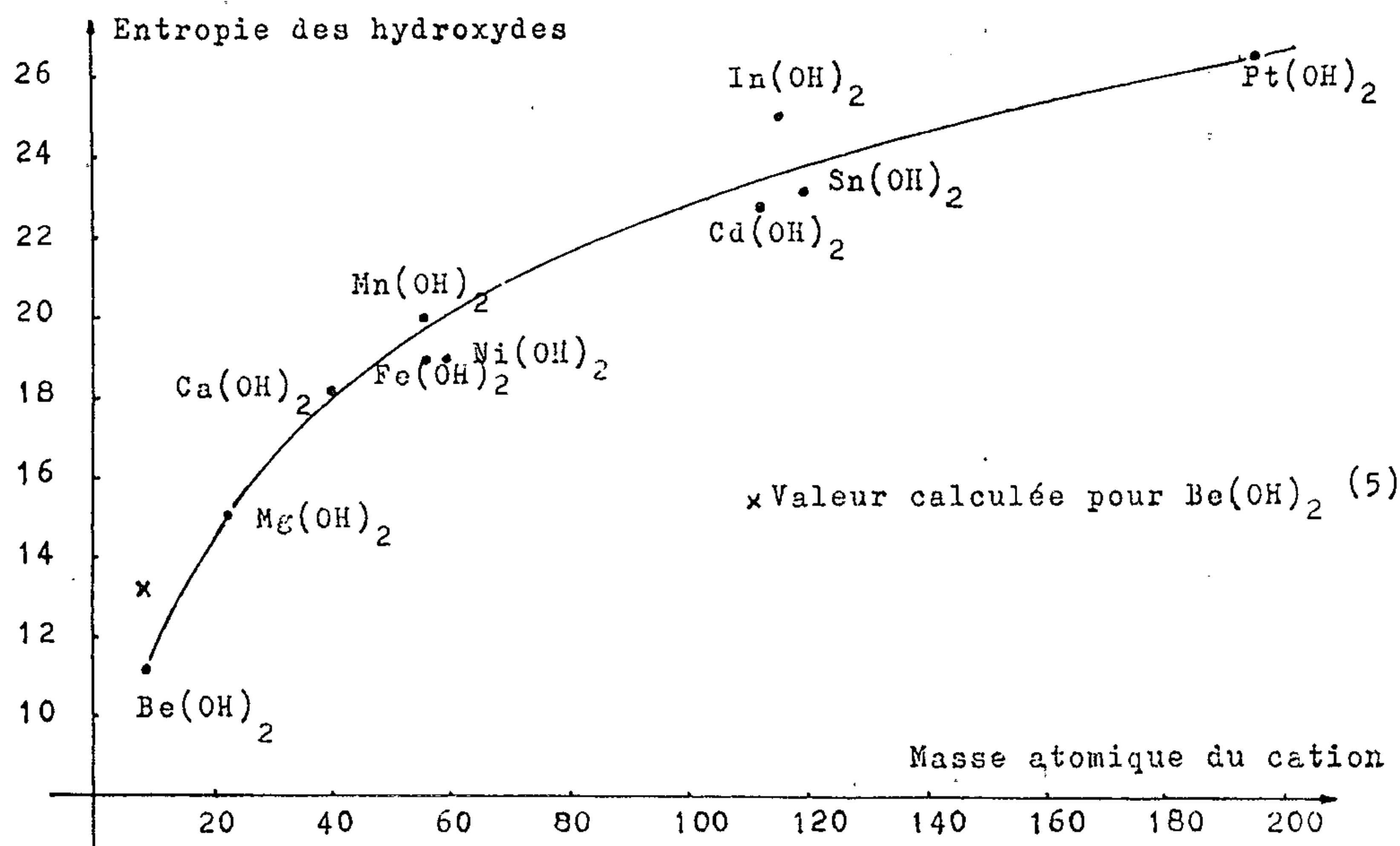
— Pour BeO cristallisé :

$$\Delta F_T^0 = 142\,900 + 23{,}13\ T\ \text{cal};$$

— Pour l'eau liquide à la saturation :

$$\Delta F_T^0 = 68\,060 + 38{,}13\ T\ \text{cal}.$$

La linéarité de ΔF_T^0 permet de définir l'énergie libre de formation de $Be(OH)_2$ à toute température en connaissant cette grandeur à une température donnée et l'enthalpie de formation de l'hydroxyde. Fricke et



Variation de l'entropie des hydroxydes de cations bivalents en fonction de la masse atomique du métal.

Wullhorst ont mesuré les chaleurs de formation des formes métastable et stable (¹). La faible différence observée est de 700 cal. Nous avons retenu la valeur de — 216,100 kcal de la forme stable dont l'état physique mieux connu correspond à une organisation cristalline probablement plus régulière que celle de la forme métastable. Il faut toutefois signaler que la vitesse de décomposition de cette dernière est supérieure à celle de sa transformation en forme β stable.

Ceci nous donne finalement pour la formation de $Be(OH)_2$ à partir des éléments $\Delta F_T^0 = 216\,000 + 71{,}33\ T\text{cal}$.

L'entropie des éléments est parfaitement connue; il est donc possible de montrer que $S\,Be(OH)_2 = 11{,}2 \pm 1$ cal/degré.

L'imprécision de valeur obtenue résulte de la méthode de détermination employée. Elle nécessite la connaissance des constantes énergétiques des

différents corps et conduit à une accumulation des erreurs sur ces valeurs mêmes. La détermination de l'entropie de l'hydroxyde de béryllium à partir de la variation de C_p en fonction de T n'a pas été faite à ce jour. La seule valeur connue est celle calculée par Latimer (5) à partir du produit de solubilité de l'hydroxyde et de la valeur supposée de l'entropie de l'ion Be^{++} (— 50 cal/degré).

Ceci conduit pour l'hydroxyde à une valeur théorique de 13,3 cal/degré.

Sur la figure ci-contre nous avons rassemblé les valeurs connues pour l'entropie des hydroxydes de cations bivalents en fonction de la masse atomique de l'élément. On peut ainsi placer la valeur expérimentale calculée pour l'hydroxyde de béryllium dans un ensemble homogène permettant d'apprécier la validité du résultat obtenu et de le comparer à celui donné par Latimer.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) ERVIN-OSBORN, *J. Geol.*, 59, 1951, p. 381.

(2) JAMES P. COUGHLIN, *Contributions to the data on theoretical metallurgy*, Bureau of Mines, Bulletin 542.

(3) E. SCHMIDT, *Tables de Mollier*.

(4) FRICKE et WULLHORST, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 205, 1932, p. 127.

(5) W. M. LATIMER, *Oxidation Potentials*, Prentice Hall, New-York, 1938.

(*Centres d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur le choix des potentiels.* Note de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

En théorie électromagnétique, comme dans les autres parties de la physique, un choix judicieux des potentiels simplifie considérablement la résolution de nombreux problèmes. Nous nous limiterons ici au cas des milieux homogènes, isotropes et linéaires, dépourvus d'hystérésis. Admettons qu'on puisse concevoir une charge électrique ponctuelle, placée dans le vide, et animée d'un mouvement rectiligne et uniforme. Dans son système propre, elle ne produit pas autre chose qu'un champ électrostatique coulombien. Par rapport au système fixe, la transformation de Lorentz fait apparaître, en outre, une induction magnétique. Nous assimilons alors un élément de courant électrique à un ensemble de charges électriques des deux signes, le conducteur étant à l'état neutre. Les charges en mouvement sont portées par des particules infiniment nombreuses et dont la vitesse est infiniment petite; sous ces hypothèses, il a paru commode de faire choix d'un potentiel vecteur dont l'expression élémentaire est

$$d\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi}\,\frac{I}{r}\,d\vec{l}, \tag{1}$$

dont dérive la loi de Biot et Savart.

Si le courant électrique est d'intensité variable, nous admettrons que la transformation de Lorentz s'applique encore, et nous remplacerons l'expression précédente par celle du potentiel vecteur retardé de Lorentz :

$$d\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi}\,\frac{I\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\,d\vec{l}, \qquad \left(c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}\right). \tag{2}$$

A la place du vide, nous considérons maintenant un milieu pour lequel nous admettons les relations

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E}, \qquad \vec{B} = \mu\vec{H}. \tag{3}$$

Les relations (3) paraissent approximativement valables dans deux cas : 1° pour des phénomènes lents, où ε et μ ont les valeurs statiques; 2° pour des phénomènes sinusoïdaux, cas très important, où ε et μ sont fonctions de la fréquence, $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$, $\mu = \mu(\omega)$. On sait que, pour $\omega \to \infty$, $\mu(\omega) \to \mu_0$, $\varepsilon(\omega) \to \varepsilon_0$, μ_0 et ε_0 étant les constantes du vide.

Remarquons qu'on ne saurait appliquer les relations (3) à l'étude de la propagation des discontinuités; en particulier, nous savons que, dans tous les milieux, le front d'onde se propage toujours avec la vitesse c, ce qui justifie d'ailleurs, la transformation de Lorentz. Nous poserons

donc, à la place de (2),

$$(4)\qquad d\vec{A} = \frac{\mu}{4\pi}\,\frac{I\left(t-\frac{r}{v}\right)}{r}\,d\vec{l},\qquad \left(v=\frac{1}{\sqrt{\mu\varepsilon}}\right).$$

Ensuite, nous considérerons un milieu satisfaisant à la loi d'Ohm $\vec{j} = \sigma\vec{E}$. Dans les équations de Maxwell, nous remplacerons le terme $\varepsilon(\partial/\partial t)$ par $\varepsilon(\partial/\partial t) + \sigma$, soit, dans le cas du régime sinusoïdal, $k_0 = \omega\sqrt{\mu\varepsilon}$ par

$$k = \sqrt{\omega^2\mu\varepsilon - i\mu\sigma\omega}\qquad [\mathcal{R}(k) > 0,\ \mathcal{I}(k) < 0],$$

d'où l'expression élémentaire du potentiel vecteur

$$(5)\qquad d\vec{A} = \frac{\mu}{4\pi}\,\frac{e^{-ikr}}{r}\,d\vec{l}.$$

Ces considérations nous conduisent à donner à la condition de Lorentz généralisée la forme ([2])

$$(6)\qquad \operatorname{div}\vec{A} + \mu\varepsilon\frac{\partial V}{\partial t} + \mu\sigma V = 0,$$

les potentiels satisfaisant aux équations de propagation

$$(7)\qquad \Delta\vec{A} - \mu\varepsilon\frac{\partial^2\vec{A}}{\partial t^2} - \mu\sigma\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} = 0,\qquad \Delta V - \mu\varepsilon\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} - \mu\sigma\frac{\partial V}{\partial t} = 0,$$

qui deviennent, en régime sinusoïdal,

$$(8)\qquad \Delta\vec{A} + k^2\vec{A} = 0,\qquad \Delta V + k^2 V = 0.$$

Le potentiel coulombien retardé recevra l'expression élémentaire

$$(9)\qquad dV = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\,\frac{\rho\left(t-\frac{r}{v}\right)}{r}\,dv,$$

soit, en régime sinusoïdal :

$$(10)\qquad dV = \frac{\rho_0}{4\pi\varepsilon}\,\frac{e^{-ikr}}{r}\,dv.$$

Les expressions (4) et (9), d'une part, (5) et (10), de l'autre, ainsi que leurs intégrales de surface ou de volume, satisfont à (6).

Il est possible de généraliser les résultats précédents en formant des expressions qui demeurent invariantes dans une transformation de Lorentz. Dans une Note antérieure ([3]), nous avons établi la relation

$$(11)\qquad \nabla_\alpha\varphi^{\alpha\beta} + (1-\mu\varepsilon c^2)\,\nabla_\beta(\varphi^{\lambda\alpha}u_\lambda u^\beta - \varphi^{\lambda\beta}u_\lambda u^\alpha) + \mu c[-u^\alpha(J^\lambda u_\lambda) + \sigma\varphi^{\alpha\lambda}u_\lambda] = 0,$$

où $u^\sigma = dx^\sigma/ds$ est la vitesse d'univers, $\varphi^\rho(-V, -c\vec{A})$ est le quadrivecteur potentiel électromagnétique, $\varphi_{\alpha\beta} = \partial_\alpha\varphi_\beta - \partial_\beta\varphi_\alpha$; α, β, et autres lettres grecques $= 0, 1, 2, 3$; i, j, et autres lettres latines $= 1, 2, 3$.

Pour un conducteur à l'état neutre dans son système propre, $J^\lambda u_\lambda = J^0 u_0 = 0$; (11) devient

$$(12) \qquad \nabla_\beta \varphi^{\alpha\beta} + (1 - \mu\varepsilon c^2)\, \nabla_\beta (\varphi^{\lambda\alpha} u_\lambda u^\beta - \varphi^{\lambda\beta} u_\lambda u^\alpha) + \mu\sigma c \varphi^{\alpha\lambda} u_\lambda = 0.$$

Dans le système propre, (12) prend la forme

$$(13) \qquad \Delta\vec{A} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} - \mu\sigma \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \overrightarrow{\text{grad}}\left(\text{div}\,\vec{A} + \mu\varepsilon \frac{\partial V}{\partial t} + \mu\sigma V\right) = 0,$$

résultat compatible avec (6) et (7).

En outre, il résulte des travaux de M. Pham Mau Quan [4] qu'on peut donner à la condition de Lorentz généralisée (6) la forme tensorielle suivante, covariante dans la transformation de Lorentz :

$$(14) \qquad \nabla_\alpha [g^{\alpha\beta} - (1 - \mu\varepsilon c^2)\, u^\alpha u^\beta]\, \varphi_\beta + \mu\sigma c \varphi_\alpha u^\alpha = 0.$$

En effet, dans le système propre, où $u^i = 0$, $u^0 = u_0 = 1$, il vient

$$(15) \qquad \partial_i \varphi^i + \mu\varepsilon c^2\, \partial_0 \varphi_0 + \mu\sigma c \varphi_0 = 0,$$

soit

$$(16) \qquad \text{div}\,\vec{A} + \mu\varepsilon \frac{\partial V}{\partial t} + \mu\sigma V = 0,$$

ce qui est bien la relation (6).

En définitive, sous les hypothèses que nous avons énoncées, le potentiel électromagnétique satisfait aux relations covariantes (12) et (14) qui, dans le système propre, se réduisent à (6) et (7). Ces équations sont valables pour des expressions particulières des potentiels, en fait très utiles, et conformes à (4), (5), (9) et (10).

(1) L. Brillouin, *Ann. Phys.*, 44, 1914, p. 203.

(2) P. Poincelot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1986.

(3) P. Poincelot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4619; M.-A. Tonnelat, *Les principes de la théorie électromagnétique et de la relativité*, 1953, p. 210-212.

(4) Pham Mau Quan, *J. rat. mech. anal.*, 5, n° 3, 1956, p. 473-538; *Archive for rational mechanics and analysis*, 1, n° 1, 1957, p. 54-60.

ÉLECTRONIQUE. — *Étude théorique de la durée du palier de tension minimale dans les triodes à gaz.* Note (*) de M. **Pham Huu Hiep**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une première partie ([1]), nous avons mis en évidence l'existence théorique du palier de tension minimale dans les triodes à gaz et calculé la variation de l'amplitude de ce palier en fonction de différents paramètres du circuit de commutation à thyratron.

Nous exposons ici l'étude théorique de la variation de la durée du palier de tension minimale.

La fin de ce palier coïncidant avec l'extinction de la conduction du thyratron, il est nécessaire de préciser comment se produit le processus d'extinction dans le tube.

En fin d'amorçage, la grille de contrôle qui est immergée dans le plasma occupant tout l'espace cathode-anode, et par suite de sa tension de polarisation négative, collecte un courant d'ions positifs qui est donné par

$$I_{gi} = \frac{1}{4} S_g \frac{Q_i}{V} \bar{v}_i = \frac{1}{4} S_g \frac{Q_i}{V} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_i}},$$

S_g, surface effective de la grille collectant le courant d'ions; V, volume du plasma; Q_i, quantité totale d'ions dans le tube; $\bar{v}_i$, vitesse quadratique moyenne des ions; T et m_i, température thermodynamique et masse des ions.

Il se forme autour de la grille une gaine d'ions d'où sont exclus tous les électrons et dont la largeur s est donnée par la relation de Langmuir sur les diodes

$$I_{gi} = K' \frac{U_g^{\frac{3}{2}}}{s^2},$$

K' étant une constante dépendant du gaz et de la géométrie du tube et U_g, la différence de potentiel entre grille et plasma.

D'autre part, durant le palier de tension minimale, l'absence d'ionisation entraîne un appauvrissement du plasma, qui est dicté essentiellement par la décroissance de la densité d'ions dans le plasma. En effet, le phénomène de diffusion ambipolaire ne peut intervenir ici devant les ordres de grandeurs comparables des libres parcours moyens des électrons et des dimensions du thyratron. Les électrons étant en outre beaucoup plus mobiles que les ions, disparaissent beaucoup plus rapidement sur les électrodes et les parois, mais leur nombre est compensé au fur et à mesure par le nombre d'électrons émis par la cathode, pour égaliser le nombre total d'ions dans le tube.

La forme de décroissance de la quantité d'ions présents dans le tube s'écrit, en faisant l'hypothèse d'une distribution maxwellienne des énergies d'ions,

$$dQ_i = \frac{1}{4} Q_i \frac{S_t}{V} \bar{v}_i \, dt,$$

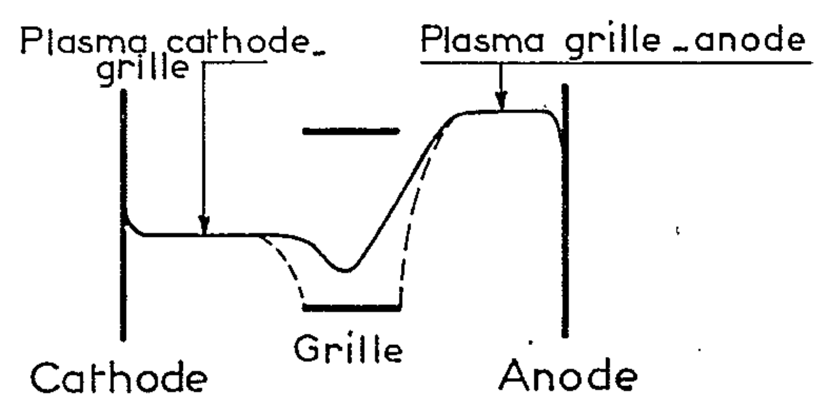
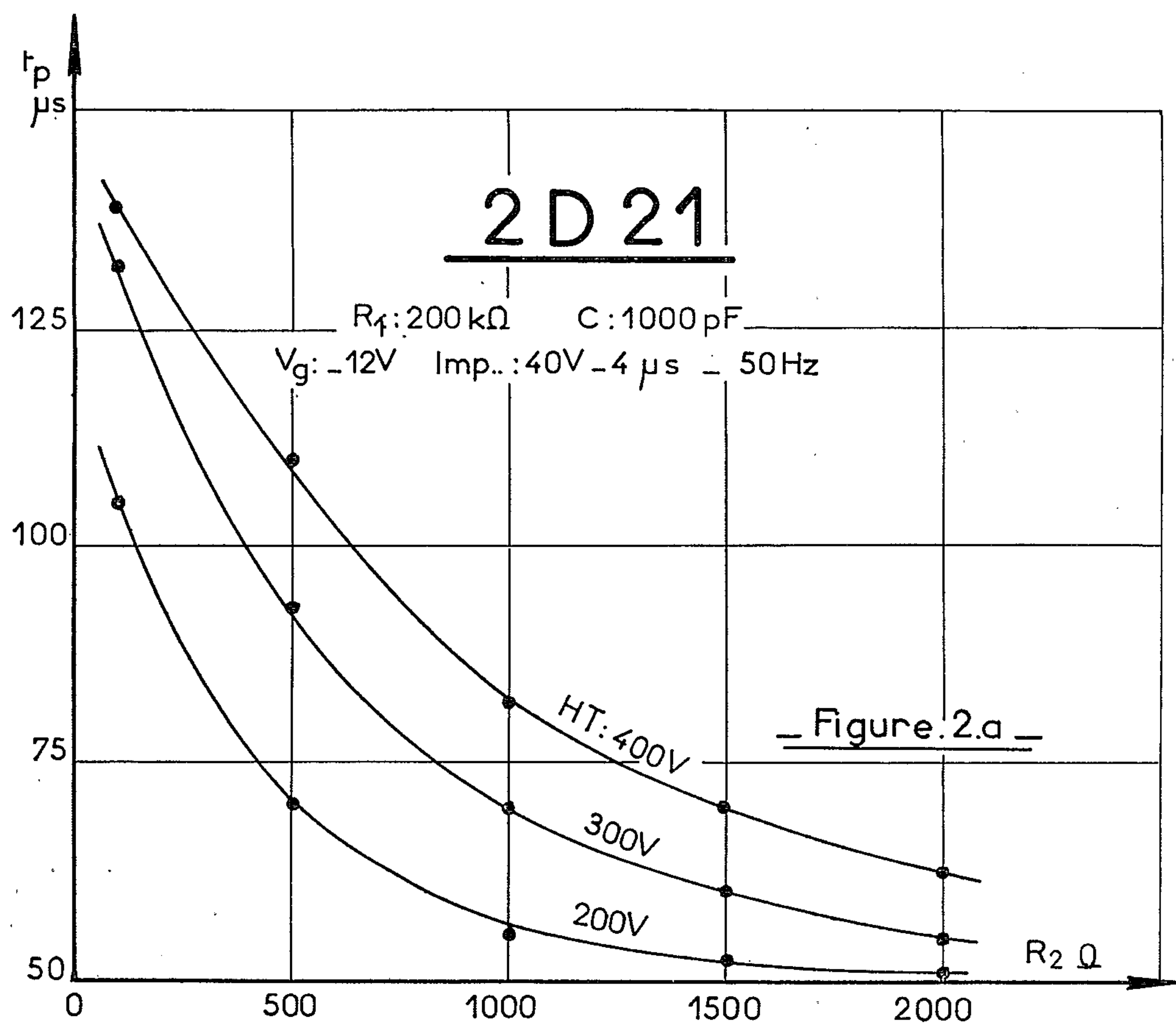


Fig. 1.



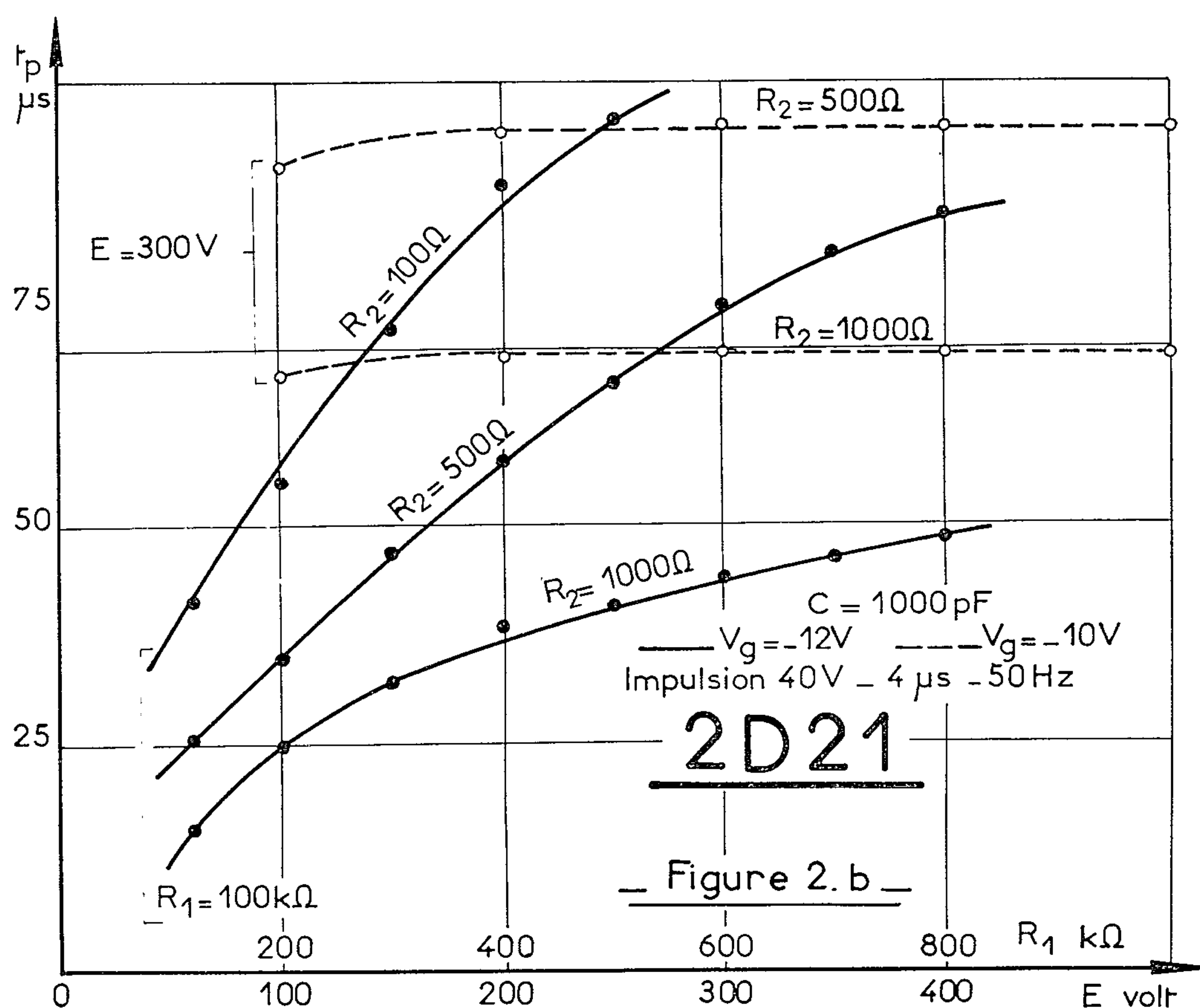
S_t, surface totale des électrodes et des parois, entourant le plasma.

L'intégration donne

$$Q_i = Q_{i_0} \varepsilon^{-\frac{S_t \bar{v}_i}{4V}t},$$

Q_{i_0}, quantité initiale d'ions en fin d'amorçage.

Nous voyons, d'après les expressions précédentes, que l'appauvrissement du plasma provoque un élargissement de la gaine d'ions et conduit progressivement à une obstruction complète de l'ouverture de grille par les ions, et celle-ci ne livrant plus passage aux électrons provenant de la cathode, nous avons comme conséquence, le début de l'extinction dans le thyratron et l'interruption du palier de tension minimale d'arc. La figure 1 montre à cet effet la répartition probable du potentiel à l'intérieur du thyratron en début d'extinction.



— Figure 2. b —

Nous pouvons supposer, puisque l'interruption de la conduction dépend de la densité du plasma interne, qu'elle ait lieu pratiquement pour une valeur Q_{ip} bien définie de la quantité d'ions restant dans l'espace interne du tube, ne dépendant que de la tension de grille Vg.

Il en résulte que la durée du palier est égale à

$$t_p = \frac{4V}{\bar{v}_i S_i} \operatorname{Log} \frac{Q_{i_0}}{Q_{ip}(Vg)}.$$

Ce raisonnement se trouve confirmé par le tracé semi-logarithmique de $t_p(R_2, E)$ qui nous donne des droites, car nous avons vu que Q_{i_0} est pratiquement indépendant de la résistance de charge R_1, varie avec la

résistance de décharge R_2 comme $1/R_2$ et avec la tension de charge E, comme E^2 pour le thyratron du type 2 D 21 (*fig.* 2).

Remarque. — Nous avons calculé la constante de temps t_0 intervenant dans la variation de la durée du palier, qui est caractéristique de chaque type de thyratron et qui est donnée par la relation

$$t_0 = \frac{4V}{S_l \bar{v}_l}.$$

Pour le type de thyratron 2 D 21 dont nous connaissons la structure, nous avons trouvé

$$\begin{aligned} V &\simeq 1,7.10^{-6}\,\text{m}^3, \\ S_l &\simeq 11,3.10^{-4}\ (\text{grille-écran}) + 1,6.10^{-4}\ (\text{grille de contrôle}) \\ &\quad + 2,4.10^{-4}\ (\text{anode}) + 1,7.10^{-4}\ (\text{parois}) \simeq 1,7.10^{-3}\,\text{m}^2, \\ \bar{v}_l &= 4,05.10^2\,\text{m/s} \end{aligned}$$

(avec $T \simeq 1\,000^\circ\text{K}$ et le xénon comme gaz de remplissage).

D'où

$$t_{0(2\text{D}21)} \simeq 9,9\ \mu\text{s}.$$

La comparaison des constantes de décharge R_2C et des valeurs expérimentales de la constante de diffusion t_0 des ions pour le thyratron 2 D 21 ainsi que pour d'autres types de thyratrons montre que l'existence du phénomène de palier de tension minimale d'arc est liée à la relation

$$R_2C < t_0.$$

Ceci s'explique par le fait que, cette relation étant vérifiée, à chaque instant, le courant d'ions nécessaire à la cathode pour libérer le courant d'électrons exigé par le circuit extérieur est inférieur à celui que peut fournir le plasma, d'où possibilité de formation d'un palier de tension anodique pratiquement nulle sans interrompre la conduction et en l'absence de phénomène d'ionisation.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) PHAM HUU HIEP, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 627.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *L'amortissement de Landau des ondes longitudinales obtenu à partir des équations macroscopiques pour un plasma sans collision.* Note (*) de M. **Daniel Quemada**, présentée par M. Francis Perrin.

Le calcul des perturbations des moments à l'aide de la perturbation de la fonction de distribution, elle-même déterminée à partir de l'équation de Vlasov linéarisée, conduit à des relations nouvelles entre les moments. Ces relations, utilisées comme conditions de fermeture du système des équations macroscopiques conduisent à des équations différentielles qui, intégrées, donnent une équation de dispersion, contenant l'amortissement de Landau.

1. Les expressions « exactes » des perturbations des moments ont été calculées à partir de la perturbation f_1 de la fonction de distribution; on détermine f_1 à l'aide de l'équation de Vlasov linéarisée

$$f_1 = i(kw_z - \omega)^{-1} \frac{q}{m} E_z \frac{\partial f_0}{\partial w_z}, \qquad \text{avec} \quad f = f_0 + f_1 e^{i(kz-\omega t)},$$

$$f_0 = N_0 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha w^2} \qquad \left(\alpha = a^{-2} = \frac{m}{2KT}\right).$$

Les expressions linéarisées des moments seront alors de la forme

$$M = M_0 + M_1 e^{i(kz-\omega t)},$$

où les M_1 sont proportionnels à l'amplitude E_z du champ électrique de l'onde. On trouve [1] :

Densité :

$$N_1 = \int f_1 \, d\underline{w} = N_0 \frac{C}{a\omega} \zeta Z' = N_0 \frac{C}{a^2 k} Z'; \tag{1}$$

Vitesse moyenne :

$$\vec{v}_1 = N_0^{-1} \int f_1 \vec{w} \, d\underline{w}, \qquad v_x = v_y = 0, \qquad v_z = \frac{C}{\omega} \zeta^2 Z'; \tag{2}$$

Pressions :

$$\overleftrightarrow{\psi}_1 = m \int f_1 \vec{w}\vec{w} \, d\underline{w} = \begin{pmatrix} \psi_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \psi_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \psi_\parallel \end{pmatrix},$$

$$\psi_\perp = \frac{1}{2} m N_0 \frac{C}{k} Z'. \tag{3}$$

$$\psi_\parallel = \frac{1}{2} m N_0 \frac{C}{k} [\zeta^2 Z' - 1]; \tag{4}$$

Flux de chaleur :

$$\overleftrightarrow{Q}_1 = m \int f_1 \vec{w}\vec{w}\vec{w} \, d\underline{w} - \left(\vec{v}_1 . \overleftrightarrow{\psi}_0 + \ldots + \overleftrightarrow{\psi}_0 . \vec{v}_1\right). \qquad Q_{ijk} = 0, \qquad \text{sauf} \quad Q_{zzz} = Q_\parallel,$$

$$Q_\parallel = -\frac{1}{2} m N_0 \frac{Ca}{k} (\zeta^2 Z')' = -\frac{1}{2} m N_0 \frac{C}{\omega} a^2 \zeta [\zeta^2 Z']'. \tag{5}$$

où Z (ζ) est la « fonction de dispersion du plasma », tabulée ([2])

$$Z(\zeta) = \pi^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-u^2}\,du}{u - \zeta}, \qquad \zeta = \frac{v_\varphi}{a} = \frac{\omega}{ka} \tag{6}$$

et où

$$Z' = \frac{dZ}{d\zeta}, \qquad C = i\frac{q}{m}E_z.$$

On vérifie alors facilement, avec (3), (4) et (5), que les conditions de fermeture habituelles des systèmes des équations macroscopiques, soit l'hypothèse de pression scalaire ([3]), soit l'hypothèse « complètement » adiabatique $\nabla . Q = 0$ ([4]), ne sont vérifiées que dans le domaine des ondes rapides ($\mathrm{Re}\,\zeta \gg 1$), au premier ordre par rapport à $\theta = (KT/m)\,(k^2/\omega^2) = a^2/2v_\varphi^2$: l'amortissement Landau, dont l'expression, en $\theta^{-3} \exp(-1/2\theta^2)$, n'a pas d'ordre par rapport à θ, ne peut donc pas être obtenu par ce traitement. Mais cela ne veut pas dire qu'on ne puisse pas l'obtenir par un calcul macroscopique en utilisant une condition de fermeture correcte.

2. De telles conditions peuvent être déduites des expressions (1) à (5) : *a.* Directement de (2) et (5), on tire

$$\frac{\omega Q_{\|}}{E_{\|}} + N_0 KT \zeta \frac{d}{d\zeta}\left(\frac{\omega v_{\|}}{E_{\|}}\right) = 0, \tag{7}$$

relation qui, fermant le système des équations macroscopiques, conduit à une équation différentielle pour $\omega v_{\|}/E_{\|}$. Intégrée ([1]), elle donne la valeur exacte de $\omega v_{\|}/E_{\|}$, en accord avec (2). De là, avec l'équation de Poisson, on déduit bien entendu, l'équation de dispersion exacte, où figure l'amortissement de Landau.

b. Par différentiation de l'équation de dispersion $F(\omega, k) = 0$, on obtient

$$\sum_s \frac{q_s}{KT_s}\left[Q_{s\|} - (\psi_{s\|} - N_{1s} KT_s)\, v_g\right] = 0, \qquad v_g = \frac{d\omega}{dk}, \tag{8}$$

relation qui ne ferme les systèmes macroscopiques que pour les électrons seuls (ions au repos) : elle s'écrit alors

$$Q_{e\|} = (\psi_{e\|} - N_{1e} KT_e)\, v_g \tag{9}$$

et l'on obtient une équation différentielle pour $\omega(k)$, qui après quelques transformations s'écrit

$$\zeta \frac{dy}{d\zeta} + (2\zeta^2 - 1)\,y - 2 = 0, \qquad y = \frac{k^2 a^2}{\omega_p^2}, \qquad \zeta = \frac{v_\varphi}{a}.$$

Cette équation a pour solution $y = Z'$, avec pour $\omega = 0$ la limite

$$k^2 + k_D^2 = 0, \qquad \text{où} \quad k_D^2 = \frac{N_0 q_e^2}{\varepsilon_0 KT_e},$$

c'est-à-dire $y(0) = -2$. On retrouve ainsi l'équation de dispersion exacte des oscillations de plasmas électroniques :

$$k^2 = \frac{\omega_p^2}{a^2} Z'(\zeta).$$

Enfin, il est possible de définir un coefficient de compressibilité longitudinale $\gamma = \nabla p/(\mathrm{KT}\,\nabla \mathrm{N})$

$$(10) \qquad \gamma = 3 + \frac{2 v_g}{v_\varphi - v_g} = \gamma(\omega, k).$$

Des relations telles que (9) doivent apporter des indications sur les phénomènes intimes dont l'onde longitudinale est le siège et sur l'explication physique de l'amortissement Landau.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) D. Quemada, Rapport int. L. P. 24, Laboratoire des Hautes énergies, Orsay (Seine-et-Oise), 1963.

(2) B. D. Fried et S. D. Conte, *The Plasma Dispersion Function*, Academic Press, New-York, 1961.

(3) J.-F. Denisse et J.-L. Delcroix, *Théorie des ondes dans les plasmas*, Dunod, Paris, 1961.

(4) J.-L. Delcroix, J.-F. Denisse et D. Quemada, *Nucl. Fus.*, Suppl., 1962, p. 411.

(*Laboratoire des Hautes Énergies, Service de Physique des Plasmas. B. P. n° 2, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *État stationnaire d'un plasma de faible pression, en présence d'un champ électrique ambipolaire.* Note (*) de M. **Jean Andréoletti**, présentée par M. Francis Perrin.

Par la considération de distributions de probabilité sur les lignes magnétiques, on obtient une condition de stationnarité pour un plasma de faible pression en présence d'un champ électrique ambipolaire. On trouve facilement trois classes d'états satisfaisant cette condition.

Constantes du mouvement et équations d'évolution. — Le mouvement individuel possède trois constantes du mouvement [mêmes notations que dans [1]; j est un indice d'espèce]

$$\varepsilon^j = \frac{u_{\parallel}^2}{2} + \nu B + \frac{q^j}{m^j} V$$

$$\nu = \frac{u_{\perp}^2}{2B}$$

$$J^j = \int_{\Phi} dl \sqrt{2\left(\varepsilon - \frac{q^j}{m^j} V - \nu B\right)}$$

L'énergie ε^j est une constante rigoureuse due à l'invariance par rapport au temps ($\partial/\partial t = 0$) tandis que ν et J^j sont deux invariants adiabatiques. L'invariance de J^j suppose que le mouvement longitudinal du centre de giration est périodique à l'ordre 0 en m/q. La dérive $\overline{E} \wedge (\overline{B}/B^2)$ (et par suite le potentiel électrique V) doit donc être d'ordre 1.

L'élément de phase $d\Gamma = d\Phi\, dJd\nu$ se conserve, et la distribution de probabilité sur les lignes magnétiques $F(t, \overline{\Phi}, \nu, J)$ satisfait l'équation d'évolution

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{d\overline{\Phi}}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \overline{\Phi}} = 0.$$

Stationnarité des distributions et des champs. — Les équations d'évolution des distributions F^j ont pour solutions stationnaires des fonctions arbitraires de la forme $F^j[\varepsilon^j, \nu, J^j]$. Dans une théorie d'ordre 1 en β, le champ magnétique intervient à l'ordre 0. Les équations de Maxwell se réduisent donc à l'équation de Poisson, le champ magnétique étant un champ dans le vide $(\nabla \wedge \overline{B} = \nabla . \overline{B} = 0)$, le champ électrique étant de nature électrostatique $(\overline{E} = -\nabla V)$:

$$\frac{1}{q^2} \nabla^2 U + h[\overline{\Phi}, B, U] = 0,$$

où

$$U \equiv qV \qquad \text{avec} \quad q = -q_e; \qquad h \equiv \frac{1}{\varepsilon_0}(Z_i n_i - n_e).$$

A l'ordre o en $1/q$ l'équation de Poisson se réduit à la relation de quasi-neutralité

$$h[\overline{\Phi}, \mathrm{B}, \mathrm{U}] = 0$$

qui permettra en général la détermination du potentiel $\mathrm{V}(\bar{r})$ assurant la stationnarité. Cette possibilité de détermination est très claire dans le cas de distributions « surstables » ($\mathrm{F}^j_{\varepsilon/\nu,\mathrm{J}} < 0$). En effet la relation

$$\frac{\partial n^j}{\partial \mathrm{V}} = \frac{q_j}{m^j}\int_{\frac{q^j}{m^j}\mathrm{V}}^{\infty} d\varepsilon \int_0^{\infty} d\nu\, \mathrm{B}\, \frac{\Theta}{u_\parallel}\, \mathrm{F}^j_{\varepsilon/\nu,\mathrm{J}}$$

où $\Theta = \Theta[\varepsilon - (q^j/m^j)\,\mathrm{V} - \nu\mathrm{B}]$, (fonction échelon), montre que h est alors une fonction monotone décroissante de U et telle que

$$h < 0 \quad \text{pour } \mathrm{U} \to +\infty\,; \qquad h > 0 \quad \text{pour } \mathrm{U} \to -\infty.$$

Il existe donc toujours une valeur U_0 de U telle que

$$h[\overline{\Phi}, \mathrm{B}(\bar{r}), \mathrm{U}_0(\bar{r})] = 0.$$

Le mouvement perpendiculaire de dérive électrique $\overline{\mathrm{V}} = \overline{\mathrm{E}} \wedge \overline{\mathrm{B}}/\mathrm{B}^2$ n'est pas apparent dans cette théorie d'ordre o en $1/q$. On peut cependant étudier son effet en se reportant aux équations aux moments.

Stationnarité des moments. — Les deux premières équations aux moments ont pour expression

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla.(n\overline{\mathrm{V}}) = 0,$$

$$\sum n_j m_j\left(\frac{\partial \overline{\mathrm{V}}}{\partial t} + \overline{\mathrm{V}}.\nabla\overline{\mathrm{V}}\right) = -\nabla.\overline{p} + \mathrm{J} \wedge \overline{\mathrm{B}}$$

où $\overline{\mathrm{V}} = -\nabla\mathrm{V} \wedge \overline{\mathrm{B}}/\mathrm{B}^2$ est d'ordre 1 en β.

Dans une théorie d'ordre 1 en β, l'équation du mouvement moyen n'est donc pas modifiée par le champ électrique ambipolaire. Par contre, l'équation de continuité impose la condition de stationnarité suivante :

$$\overline{\mathrm{B}}.\nabla\mathrm{V} \wedge \nabla\left(\frac{n}{\mathrm{B}^2}\right) = 0.$$

En utilisant des coordonnées magnétiques $\overline{\Phi} \equiv (\varphi^1, \varphi^2)$ telles que

$$\overline{\mathrm{B}} = \nabla\varphi^1 \wedge \nabla\varphi^2 = \nabla\psi$$

et l'équation $0 = \sum q^j \partial_\Phi n^j$ déduite de la relation de quasi-neutralité, la condition de stationnarité en présence d'un champ électrique ambipolaire peut finalement s'écrire

$$\begin{aligned}
0 = \frac{\partial_\Phi \mathrm{B}}{\mathrm{B}} \wedge \Big[& \int d\varepsilon\, d\nu\, \frac{\mathrm{B}}{u_\parallel}\,\Theta\,\mathrm{F}^1_\varepsilon\,(u_\parallel^2 + \nu\mathrm{B}) \int d\varepsilon\, d\nu\, \frac{\mathrm{B}}{u_\parallel}\,\Theta\,\mathrm{F}^2_\mathrm{J}\,\partial_\Phi \mathrm{J}^2 \\
& - \int d\varepsilon\, d\nu\, \frac{\mathrm{B}}{u_\parallel}\,\Theta\,\mathrm{F}^2_\varepsilon\,(u_\parallel^2 + \nu\mathrm{B}) \int d\varepsilon\, d\nu\, \frac{\mathrm{B}}{u_\parallel}\,\Theta\,\mathrm{F}^1_\mathrm{J}\,\partial_\Phi \mathrm{J}^1 \Big] \\
- & \int d\varepsilon\, d\nu\, \frac{\mathrm{B}}{u_\parallel}\,\Theta\,\mathrm{F}^1_\mathrm{J}\,\partial_\Phi \mathrm{J}^1 \wedge \int d\varepsilon\, d\nu\, \frac{\mathrm{B}}{u_\parallel}\,\Theta\,\mathrm{F}^2_\mathrm{J}\,\partial_\Phi \mathrm{J}^2
\end{aligned}$$

Classes d'états stationnaires. — On trouve facilement trois classes d'états satisfaisant cette condition de stationnarité :

a. $\partial_\Phi B(\overline{\Phi}, \psi) \wedge \partial_\Phi B(\overline{\Phi}, \psi') = 0$. Si l'on se limite à des géométries finies, on montre que cette relation suppose une invariance géométrique angulaire perpendiculaire au champ $\overline{B}$. Le champ magnétique est donc symétrique de révolution et purement méridien. Les solutions stationnaires sont telles que $\partial_\Phi V = \alpha(\bar{r})\,\partial_\Phi B$, c'est-à-dire à champ électrique purement méridien.

b. $F^1[\lambda_1 \varepsilon, \lambda_1 \nu, \lambda_1^{1/2} J]/F^2[\lambda_2 \varepsilon, \lambda_2 \nu, \lambda_2^{1/2} J] = \Lambda_{12}$, où λ_1, λ_2, Λ_{12} sont des constantes. Les deux gaz ont des distributions présentant la même anisotropie. Les solutions sont alors telles que $V = 0$ (pas de champ ambipolaire).

c. $F_J^1 = F_J^2 = 0$. Tous les moments (densité, pression, etc.) sont fonction de l'espace uniquement par B et V. D'après l'équation de quasi-neutralité $\sum q^j n^j (B, V) = 0$, V est fonction de B ; donc les moments sont des fonctions de B seulement.

On peut remarquer que dans les cas *a* et *b* l'équation de Poisson et la condition de stationnarité peuvent être satisfaites à tous les ordres en $1/q$. Par contre dans le cas *c* on ne pourra en général pas satisfaire ces équations au-delà de l'ordre 0 (quasi-neutralité). En effet, on montre que pour cela il faudrait que les surfaces B = Cte soient des surfaces à courbure moyenne constante, et parallèles entre elles. Ces surfaces doivent en outre être des surfaces fermées (pour qu'il y ait confinement). Ces conditions géométriques ne sont généralement pas toutes satisfaites, ce qui semble indiquer qu'un rayon de giration fini aurait pour effet de faire évoluer lentement les états qui sont stationnaires à l'ordre 0. On ne peut cependant pas tirer cette conclusion tant qu'on ne connaît pas l'ensemble des états satisfaisant la condition de stationnarité.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) J. ANDRÉOLETTI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1251.

(*C. E. N. Saclay*, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette*, *Seine-et-Oise*.)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur une propriété d'invariance d'un réseau triphasé quelconque.* Note de M. **Dimitri Genkin**, transmise par M. Georges Darrieus.

La puissance totale (active et réactive) absorbée par un réseau de contexture quelconque, dont trois points sont reliés à un système triphasé de tensions équilibrées, est indépendante du sens de rotation de ces tensions, alors que les puissances absorbées par chacun de ses éléments varient.

Comme il est bien connu par l'exemple familier des filtres destinés à séparer les composantes symétriques d'un système de tensions polyphasées déséquilibrées, la distribution du courant dans les diverses parties d'un réseau quelconque dissymétrique, alimenté par un ensemble équilibré de tensions, dépend essentiellement de l'ordre de succession des phases dans le temps.

Toutefois, il ne semble pas avoir été généralement signalé que, pour un tel réseau quelconque, la puissance complexe totale, dont les composantes sont les puissances active P et réactive Q, demeure invariable quand on inverse l'ordre de succession des tensions, tout comme dans le cas familier d'un réseau symétrique.

C'est ce qu'on peut démontrer de la manière la plus simple en remplaçant le réseau donné quelconque supposé alimenté aux trois seuls points 1, 2, 3, par exemple une étoile dissymétrique à point neutre isolé, par le triangle équivalent des impédances, en général différentes Z_{23}, Z_{31}, Z_{12}, dans lequel la puissance complexe totale :

$$P - jQ = U_{23}^c I_{23} + U_{31}^c I_{31} + U_{12}^c I_{12} = |U|^2 \left(\frac{1}{Z_{23}} + \frac{1}{Z_{31}} + \frac{1}{Z_{12}}\right)$$

(où U^c désigne la conjuguée complexe de U et $|U|$ le module de U), est évidemment pour un système de tensions équilibrées ($|U_{23}| = |U_{31}| = |U_{12}|$), indépendant de l'ordre de succession des phases, qui perd en effet toute signification concrète dans le cas présent de l'ensemble de trois systèmes monophasés distincts.

En revanche, la répartition des tensions e_1, e_2, e_3 et des courants i_1, i_2, i_3 dans les branches de l'étoile, ainsi que la tension homopolaire

$$e_0 = \frac{e_1 + e_2 + e_3}{3},$$

ou tension entre le point neutre et le centre d'une étoile d'impédances égales reliées aux bornes 1, 2 et 3, dépend essentiellement de l'ordre de succession des phases; ainsi, pour des tensions données entre phases qui ne déterminent que les composantes directe e_d et inverse e_i, la tension e_0 se trouve déterminée par la condition que $\Sigma i = 0$, à savoir [en désignant

par $Y_1 (= 1/Z_1)$, Y_2, Y_3 les admittances (complexes) des branches de l'étoile, a, a^2, et $a^3 = 1$, les trois racines cubiques de l'unité]

$$Y_1 e_1 + Y_2 e_2 + Y_3 e_3 = 0$$

ou, en tenant compte de ce que $e_1 = e_0 + e_d + e_i$, $e_2 = e_0 + a^2 e_d + a e_i$, $e_3 = e_0 + a e_d + a^2 e_i$,

$$(Y_1 + Y_2 + Y_3) e_0 + (Y_1 + a^2 Y_2 + a Y_3) e_d + (Y_1 + a Y_2 + a^2 Y_3) e_i = 0.$$

Ainsi l'excentricité e_0 du point neutre prend, suivant que le système de tensions équilibré appliqué est direct ($e_i = 0$) ou inverse ($e_d = 0$), les valeurs

$$-\frac{Y_1 + a^2 Y_2 + a Y_3}{Y_1 + Y_2 + Y_3} e_d \quad \text{ou} \quad -\frac{Y_1 + a Y_2 + a^2 Y_3}{Y_1 + Y_2 + Y_3} e_i,$$

lesquelles, pour des valeurs particulières, en grandeur et en phase, des admittances Y_1, Y_2, Y_3 peuvent être très différentes l'une de l'autre pour une même valeur de la tension $|e_d|$ ou $|e_i|$.

(25, *rue de Berne, Paris*, 8e.)

Remarques sur la Note précédente, par M. Georges Darrieus.

Bien que la validité de la proposition signalée par M. Dimitri Genkin, banale dans le cas ordinaire d'un réseau équilibré, paraisse parfois admise implicitement pour le cas général, elle ne va nullement de soi, et est en dernière analyse une des conséquences, qui doit même passer pour assez surprenante, de la symétrie de la matrice des impédances. Elle subsiste notamment dans le cas plus étendu où le réseau comporte des inductances mutuelles entre branches, ou entre circuits indépendants, mais disparaît en revanche dans le cas d'un réseau, même équilibré, contenant des éléments tels que machines tournantes à champs tournants, ou plus généralement gyrateurs (Tellegen), qui introduisent des éléments antisymétriques, tels qu'en dynamique les termes gyroscopiques, dans la matrice des impédances.

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Mesure de facteurs de Landé et de durées de vie de niveaux atomiques du cadmium excités par bombardement électronique.* Note de Mme **Mireille Barrat** et M. **Jean-Pierre Barrat**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Les durées de vie et facteurs de Landé de divers niveaux des isotopes pairs du cadmium ont été mesurés par résonance magnétique.

Une publication précédente ([1]) annonçait l'observation de résonances magnétiques sur des niveaux atomiques du cadmium excités par bombardement électronique. La présente Note donne les résultats d'une étude plus complète de certaines de ces résonances (durées de vie et facteurs de Landé des niveaux).

Conditions expérimentales. — La cellule à bombardement électronique est du type de celles employées par Pebay-Peyroula ([2]). Elle est portée à une température de 220°C environ dans un four chauffé électriquement au moyen d'un enroulement de « Thermocoax » Philips. Le champ magnétique parasite dû au chauffage du four est ainsi rendu négligeable ([3]). Le chauffage de la cathode de la cellule produit un champ magnétique parasite inhomogène, de l'ordre de 70 mgauss, qui élargirait les raies de résonance magnétique. Cet effet a été éliminé de la manière suivante : le courant de chauffage de la cathode est du courant alternatif 50 périodes redressé dont on n'utilise qu'une alternance. Un interrupteur électronique permet d'alimenter les photomultiplicateurs observant la lumière émise par la cellule avec une haute tension hachée en ondes carrées à 50 périodes, de phase réglable. On règle cette phase pour que l'observation se fasse pendant les demi-périodes où le courant de chauffage de la cathode est interrompu et où le champ magnétique parasite dû à ce courant n'existe donc pas.

La résonance magnétique de chaque niveau est détectée par la variation du taux de polarisation de la lumière émise par les atomes, soit directement à partir de ce niveau, soit par un effet de cascade ([2]). Les différentes radiations optiques sont isolées au moyen de combinaisons de filtres Wratten, ce qui permet l'identification du niveau dans lequel la résonance magnétique a lieu. La comparaison du facteur de Landé théorique du niveau, calculé dans le cas d'un couplage L-S, et du facteur de Landé mesuré permet d'achever l'identification.

La fréquence du champ haute fréquence utilisé pour les mesures du facteur de Landé était 106,3998 MHz, ce qui permettait la précision la plus grande possible sur le pointé des raies, avec le champ magnétique statique maximal de 100 gauss que pouvaient fournir les bobines que

nous utilisions. Les mesures de durées de vie ont été faites à diverses fréquences (28,35, 50 et 106,3998 MHz). Toutefois, dans le cas du niveau 5^1D_2, elles n'ont été faites qu'à 106,3998 MHz; aux fréquences plus basses, les raies de résonance magnétique des isotopes impairs recouvraient partiellement celle des isotopes pairs qu'on étudiait; une mesure précise de largeur était alors impossible.

Résultats. — Les résultats ont été groupés dans le tableau ci-dessous. Les facteurs de Landé ont été obtenus en comparant, à une même fréquence du champ de radiofréquence, les champs magnétiques à résonance pour chacun des niveaux étudiés et pour le niveau 5^3P_1. On a pris pour valeur du facteur de Landé de ce niveau 5^3P_1 la valeur $g(5^3P_1) = 1{,}499847 \pm 0{,}000\,009$ obtenue par la méthode de « croisement de niveaux » sur les isotopes impairs par Thaddeus et Novick [4]. La mesure directe faite par la méthode de double résonance par Salliot [5] a d'ailleurs donné un résultat moins précis, mais en accord avec le précédent [$g\,(5^3P_1) = 1{,}49977 \pm 0{,}000\,15$].

1° *Niveaux de l'atome* Cd (spectre de Cd I) :

Niveau.	Raie avec laquelle on détecte la résonance (Å).	$g_{théor.}$	$g_{mes.}$	Durée de vie.
5^1D_2.....	6 438 ($5^1P_1 - 5^1D_2$)	1	1,005 ± 0,005	$(6{,}8 \pm 0{,}4).10^{-8}$ s.
6^1D_2.....	4 662 ($5^1P_1 - 6^1D_2$)	1	1,0010 ± 0,0003	$(7{,}95 \pm 0{,}40).10^{-8}$ s.
4^3F_4.....	3 610 ($5^3P_2 - 5^3D_3$)	1,25	1,2500 ± 0,0004	$(5{,}2 \pm 0{,}2).10^{-7}$ s.

2° *Niveaux de l'ion* Cd (spectre de Cd II) :

Niveau.	Raie avec laquelle on détecte la résonance (Å).	$g_{théor.}$	$g_{mes.}$	Durée de vie.
$4d^9 5s^2 - {}^2D_{5/2}$.....	4 416 ($5^2P_{3/2} - {}^2D_{5/2}$)	1,2	1,1998 ± 0,0001	$(7{,}83 \pm 0{,}11).10^{-7}$ s.
$4d\ 5s^2 - {}^2D_{3/2}$.....	3 250 ($5^2P_{1/2} - {}^2D_{3/2}$)	0,8	0,8000 ± 0,0005	$(2{,}6 \pm 0{,}2).10^{-7}$ s.

Nos résultats pour les durées de vie des niveaux sont en désaccord avec ceux de E. Geneux et B. Wanders-Vincent [6]. L'origine de ce désaccord nous semble la suivante : dans les expériences de résonance magnétique utilisant le bombardement électronique, il est peu sûr de mesurer les durées de vie des niveaux au moyen des amplitudes des résonances magnétiques comme l'ont fait ces auteurs. Le champ de radiofréquence perturbe en effet le jet électronique, donc la lumière émise par les atomes, même en l'absence de toute résonance magnétique, et les amplitudes à résonance ne dépendent pas d'une manière simple de la grandeur du champ de haute fréquence.

(1) Mme M. BARRAT et J.-C. PEBAY-PEYROULA, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 56.
(2) J.-C. PEBAY-PEYROULA, *Thèse*, Paris, 1959; *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669.
(3) J. BUTEAUX, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961; J.-P. BARRAT et J. BUTEAUX, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2668.
(4) P. THADDEUS et NOVICK, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 1774.
(5) P. SALLIOT, *Diplôme d'Études supérieures*, Caen, 1963.
(6) E. GENEUX et B. WANDERS-VINCENZ, *Helv. Phys. Acta*, 33, 1960, p. 185.

(*Laboratoire d'Optique, Faculté des Sciences de Caen.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Diagrammes des constantes d'écran magnétique associées à la liaison* C—H (*hybridation tétraédrique*) *et au groupement méthyle en libre rotation.* Note (*) de MM. **Jean-René Didry**, **Jean Guy** et Mlle **Françoise Cabaret**, transmise par M. Paul Pascal.

A partir de l'orbitale usuelle de type L. C. A. O. relative à la liaison C—H (hybridation tétraédrique de l'atome de carbone), le diagramme associé des constantes d'écran magnétique a été élaboré par voie numérique. Cette première représentation graphique, fortement dissymétrique par rapport au centre de gravité électronique de la liaison, a permis ensuite de construire, à l'aide de moyennes convenables, le diagramme correspondant à l'ensemble du groupement méthyle-CH_3, dans l'hypothèse de la libre rotation de celui-ci.

Les grandes lignes d'une méthode de détermination par voie numérique des constantes partielles d'écran magnétique $\overline{\sigma}_k$ associées à l'orbitale (k) de type σ ont été exposées dans une Note précédente ([1]) au cours de laquelle avaient été présentés les diagrammes obtenus pour la molécule d'hydrogène H_2 et pour la liaison C—C aliphatique (hybridation tétraédrique des deux atomes de carbone). Ce procédé est étendu aujourd'hui aux orbitales assurant les liaisons C—H des carbures saturés, à partir de la fonction propre

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi_0 = N\left[\frac{1}{2} r_C e^{-\alpha r_C} + \frac{\sqrt{3}}{2} z_C e^{-\beta r_C} + e^{-r_H}\right] \\ (\alpha = 2,78 \qquad \beta = 1,62) \end{array} \right.$$

pour une distance internucléaire de 2,06 a_0 (*fig.* 1).

Les pas choisis pour l'intégration numérique sont identiques à ceux déjà utilisés pour les précédents diagrammes ([1]) et la seule grille nouvelle

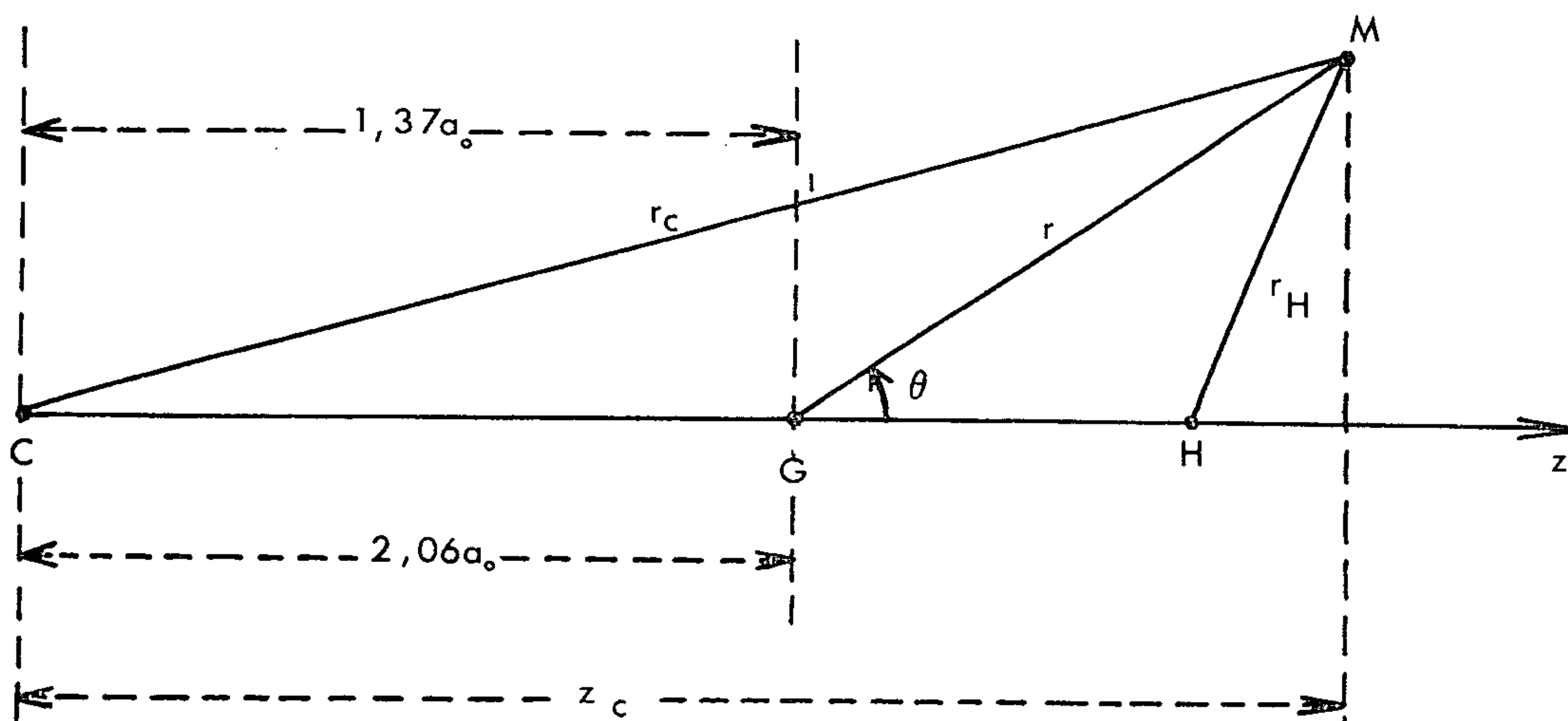


Fig. 1.

nécessaire a été celle liée au carré de la fonction propre Φ_0 définie par (1). Les résultats obtenus se trouvent rassemblés dans le tableau ci-après :

Valeurs de $\bar{\sigma}$ *pour la liaison* C-H (*deux électrons*), *en* 10^{-6}.

θ (°). r...	0.	1.	2.	3.	4.	6.	8.
0.....	31,68	18,98	2,78	1,051	0,0801	−0,0839	−0,0356
30.....	31,68	17,52	1,75	0,612	−0,0287	−0,0417	−0,0104
50.....	31,68	14,14	1,42	0,488	0,157	0,0247	0,0060
70.....	31,68	13,13	1,71	0,375	0,140	0,0346	0,0125
90.....	31,68	12,91	1,86	0,353	0,0574	0,0116	0,0068
110.....	31,68	13,33	2,38	0,324	0,0241	−0,0077	−0,0023
130.....	31,68	13,90	2,73	0,480	0,0348	−0,0135	−0,0061
150.....	31,68	15,79	3,41	0,485	0,0931	−0,0037	−0,0043
180.....	31,68	16,53	4,38	1,056	0,275	0,0237	0,0029

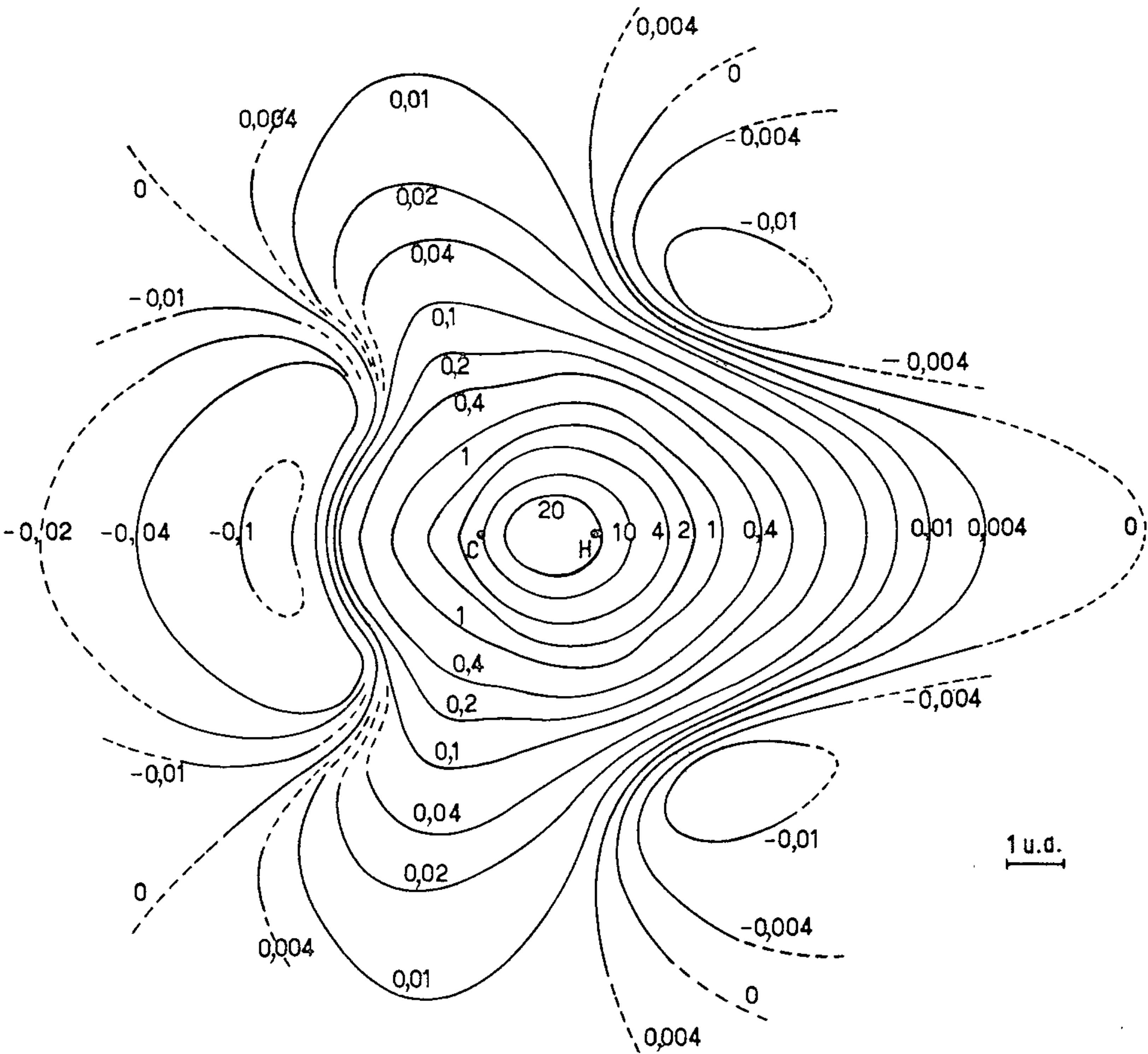


Fig. 2.

Après les interpolations nécessaires, ce tableau permet de tracer le diagramme d'isoécran de la liaison C—H, reproduit sur la figure 2.

A partir du diagramme relatif à la liaison C—H des carbures saturés, il devient également possible d'effectuer le tracé des lignes d'isoécran associées au groupement méthyle dans l'hypothèse de la libre rotation de ce

dernier. Cette nouvelle figure sera établie dans un plan quelconque passant par l'axe de symétrie ternaire Cx du groupement méthyle et, pour effectuer les moyennes nécessaires, il conviendra de se servir de la relation

$$\cos\alpha = \cos(70^\circ 32') \cos\beta + \sin(70^\circ 32') \sin\beta \cos\varphi, \quad (2)$$

reliant $\alpha = \widehat{\mathrm{MCH}}$, $\beta = \widehat{\mathrm{MC}x}$ et l'angle semi-polaire φ définissant la position instantanée du plan HCx par rapport au plan de la figure.

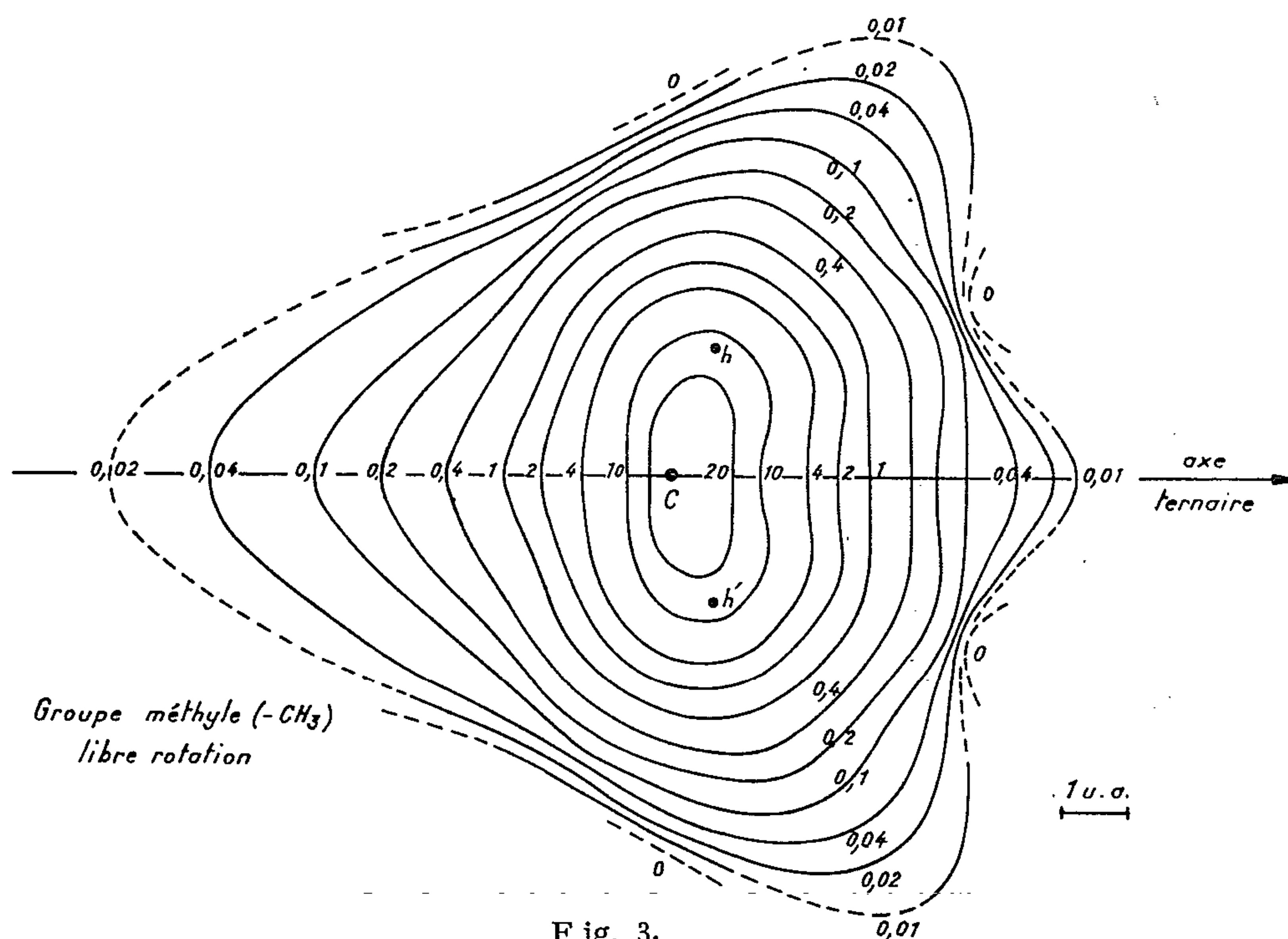


Fig. 3.

Les déterminations de $\bar{\sigma}$ ont été effectuées le long des lignes $\beta = 0$, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150 et 180°. Une fois β fixé, la relation (2) permet d'établir la correspondance numérique $\varphi_i \leftrightarrow \alpha_i$ pour des valeurs régulièrement espacées de φ (0, 30, 60, ..., 330, 360°) et la constante d'écran $\bar{\sigma}$ est connue à l'aide d'une simple moyenne arithmétique effectuée à partir de lectures directes sur la figure 2 pour les diverses valeurs angulaires α_i. Nous avons vérifié que de telles moyennes arithmétiques correspondant à un pas de 30° pour φ ne différaient pas appréciablement des moyennes graphiques planimétriques qu'on peut également atteindre facilement à partir des mêmes lectures et, compte tenu des six électrons présents dans les trois liaisons C—H équivalentes, nous sommes arrivés de cette manière à tracer le diagramme d'isoécran du groupement méthyle en libre rotation, reproduit sur la figure 3.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) J. R. DIDRY et J. GUY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3042.

(*Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

THERMOLUMINESCENCE. — *Effets des traitements thermiques prolongés sur la thermoluminescence et la coloration de la silice vitreuse dopée à l'aluminium et irradiée aux rayons X*. Note (*) de M. **Sabatino Cohen** et Mme **Monique Priqueler**, transmise par M. Gustave Ribaud.

L'absorption et la thermoluminescence de la silice vitreuse dopée à l'aluminium et irradiée aux rayons X, varient simultanément lorsqu'on soumet les échantillons à des traitements thermiques sous différentes atmosphères. Ces variations permettent de faire quelques hypothèses sur la nature des centres responsables de la thermoluminescence.

A l'heure actuelle, de nombreux travaux se poursuivent sur les centres de couleur résultant de l'action des rayons X ou γ sur la silice. Notre but est de montrer le rôle déterminant joué par la présence d'aluminium en liaison avec des traitements sous différentes atmosphères.

Nous préparons de la silice vitreuse de grande pureté par décomposition du tétrachlorure de silicium dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique. Les impuretés à introduire sont entraînées en phase vapeur par un gaz convenable.

Les traitements thermiques sont ensuite effectués à la température uniforme de 1050°C dans des atmosphères oxydantes (air), neutres (argon) ou réductrices (hydrogène), et pendant des temps croissants atteignant plusieurs centaines d'heures. Les échantillons ainsi traités et se présentant sous forme de lamelles de 1 mm d'épaisseur, sont ensuite étudiés au spectrophotomètre automatique Optica. Les courbes de thermoluminescence sont obtenues en enregistrant le signal d'un photomultiplicateur très sensible à 20 étages éclairé par l'échantillon. L'élément chauffant qui provoque l'effet thermoluminescent est alimenté par un alternostat que commande un dispositif à came, assurant une vitesse de chauffe constante de 0,3°C/s depuis la température ambiante jusqu'à 350°C, température à laquelle l'effet est achevé.

D'une façon générale pour des traitements prolongés, nous avons constaté un accroissement de l'intensité des bandes d'absorption résultant de l'irradiation X d'échantillons dopés à quelques millièmes d'aluminium, bandes qui sont inexistantes dans la silice non dopée. La figure 1 représente pour un même échantillon dopé l'évolution du spectre d'absorption après irradiation, pour des traitements thermiques à l'air de durée croissante. Initialement, l'échantillon irradié présente trois bandes d'absorption dont les maximums se situent respectivement à 2 200, 3 000 et 5 500 Å. L'influence du traitement thermique est particulièrement visible sur la bande à 3 000 Å. La figure 2 représente les variations du maximum de densité optique de chacune de ces bandes en fonction de la durée du traitement, dans le cas d'une atmosphère oxydante. En ce qui concerne les atmosphères neutres ou réductrices, à partir d'une centaine d'heures pour

l'argon et de 200 h pour l'hydrogène, nous avons obtenu des courbes analogues, mais de pente deux fois plus grande, dont une est représentée sur cette même figure. Pour des traitements de durée inférieure, nous avons constaté certaines particularités dont nous ne parlerons pas ici et que nous espérons pouvoir préciser ultérieurement, à l'aide d'expériences en cours.

Malgré la sensibilité accrue du photomultiplicateur dont nous disposons actuellement, il est confirmé que la silice pure irradiée ne présente pas de thermoluminescence ([1]). Elle apparaît dans la silice dopée à l'aluminium, et avant tout traitement thermique nous obtenons une courbe de thermo-

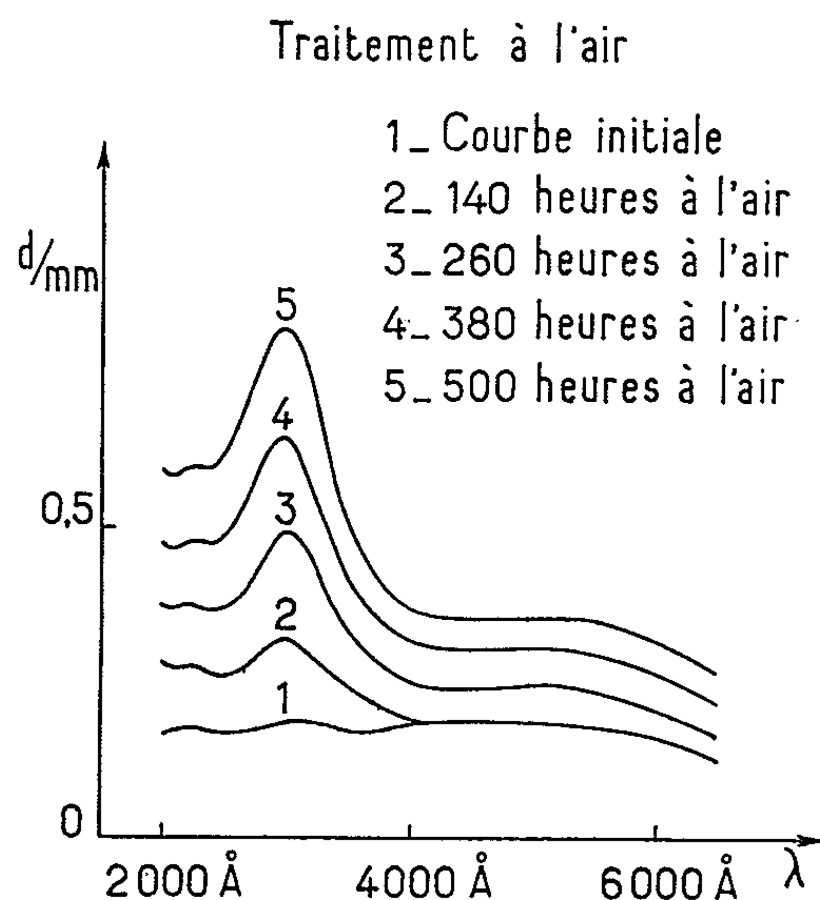


Fig. 1.

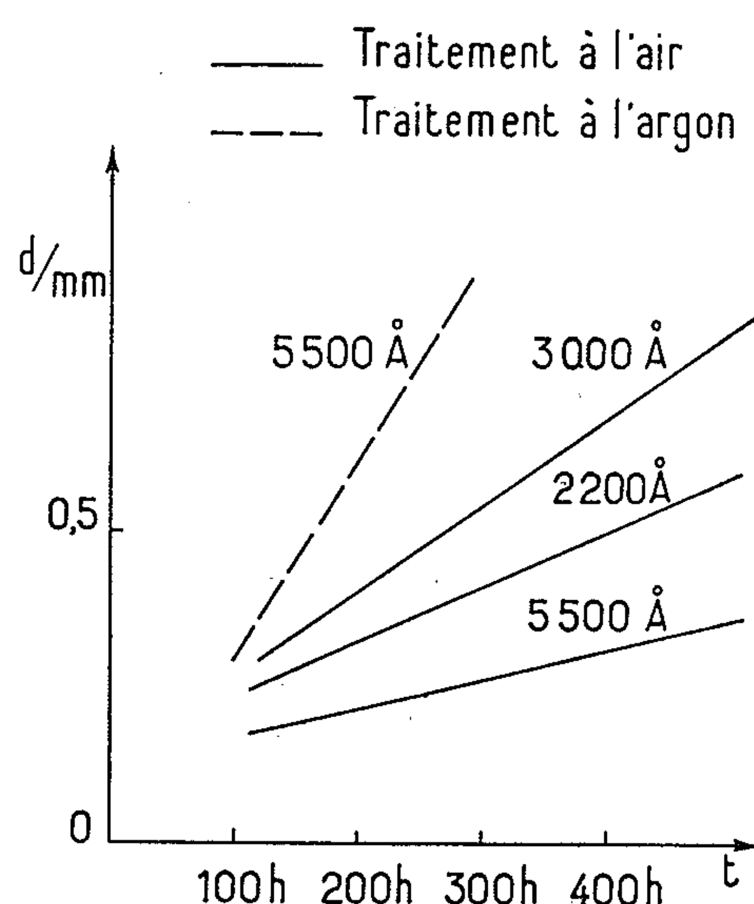


Fig. 2.

luminescence présentant un pic aux environs de 85°C (*fig.* 3). Le traitement thermique en atmosphère oxydante entraîne l'apparition d'un second pic à température plus élevée. Il se dessine de plus en plus nettement à mesure que la durée du traitement thermique augmente. Son maximum se situe vers 250°C et sa valeur absolue est de beaucoup supérieure à celle du premier pic (*fig.* 4). Les traitements en atmosphère neutre ont un effet analogue, mais le processus se trouve accéléré : on obtient en une vingtaine d'heures, ce qui demande plus de 100 h dans l'air. Ces temps sont cependant à considérer qualitativement, car, en raison du mode même de préparation des échantillons, on ne peut affirmer l'identé initiale des échantillons à soumettre aux différents traitements. Les traitements en atmosphère d'hydrogène ne donnent pas des résultats aussi nets, en ce sens que les pics de thermoluminescence ne sont pas accentués autant que dans les deux autres cas, mais l'apparition de niveaux de piégeage plus profonds y est aussi certaine.

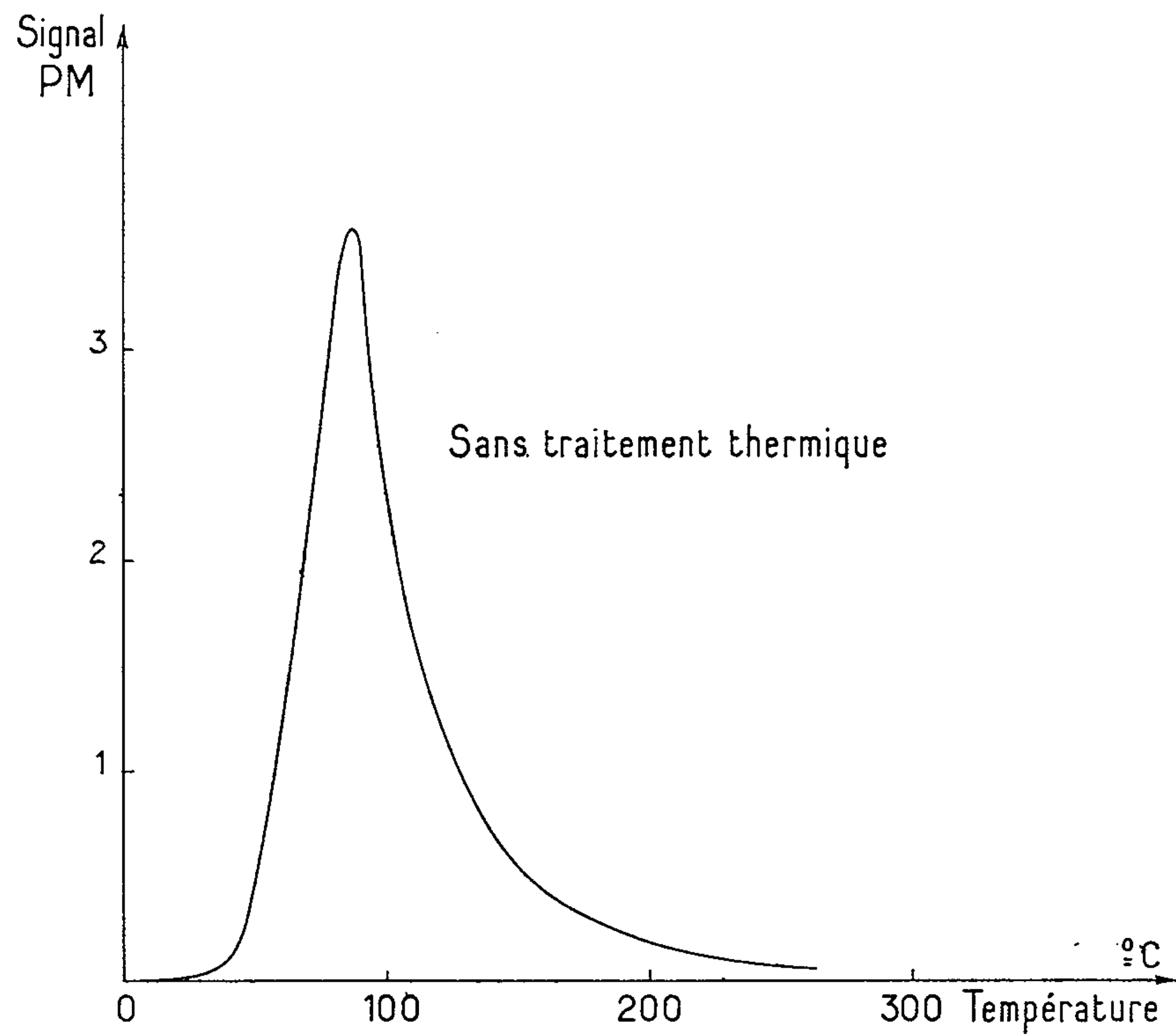

Signal PM
3
2
1
Sans traitement thermique
°C
0
100
200
300 Température

Fig. 3.

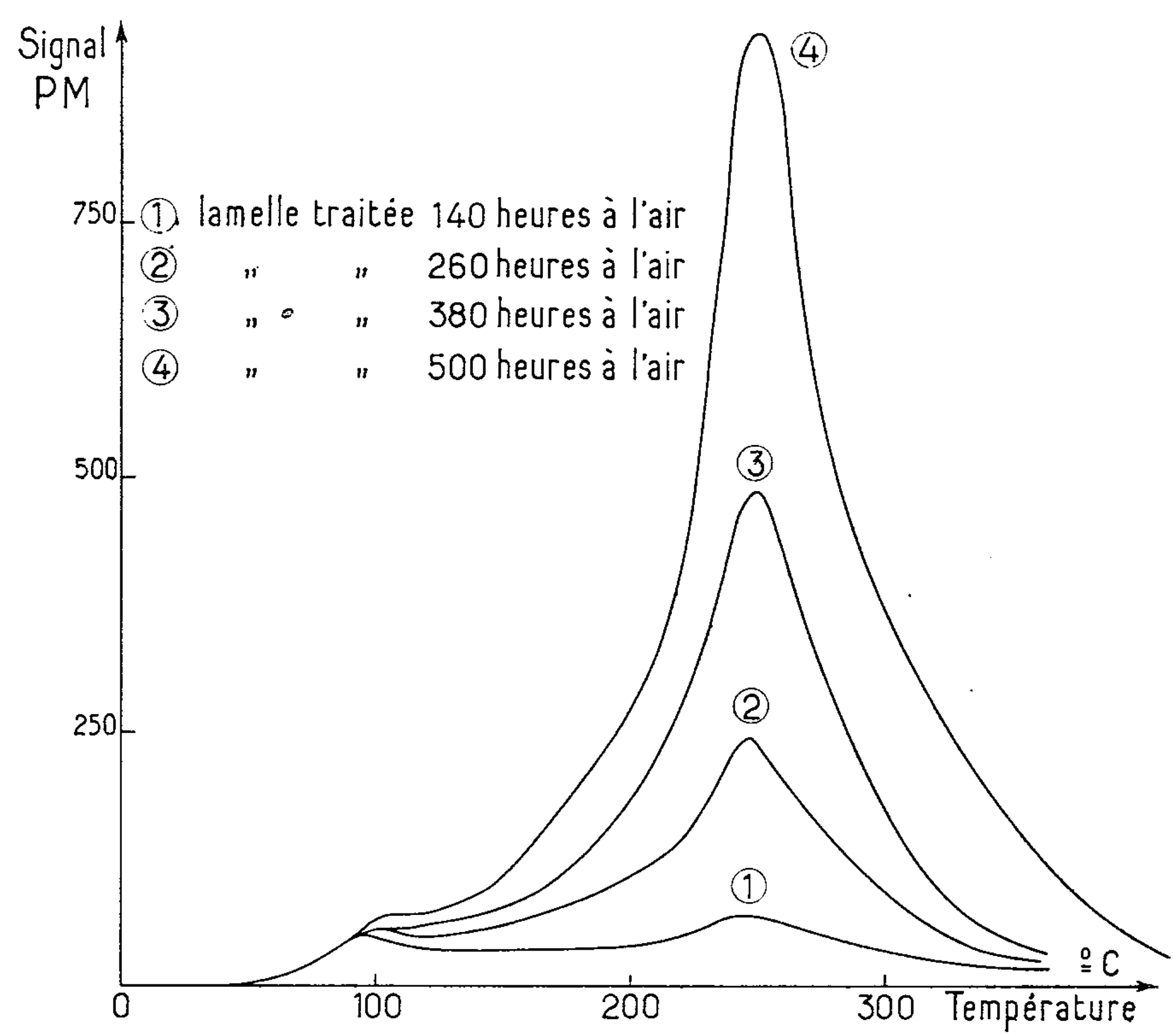

Signal PM
750
500
250
① lamelle traitée 140 heures à l'air
② " " 260 heures à l'air
③ " " 380 heures à l'air
④ " " 500 heures à l'air
④
③
②
①
°C
0
100
200
300 Température

Fig. 4.

On peut penser que l'hydrogène se fixe dans le réseau vitreux de façon analogue aux alcalins et que, de ce fait, il pertube les processus de transfert d'énergie.

Divers travaux [(2), (3), (4)] ont montré que dans le quartz contenant l'impureté aluminium, celle-ci pouvait se placer, soit en position substitutionnelle, soit en position interstitielle. Un recuit aux environs de 900° favorise le passage de l'aluminium en position substitutionnelle, où il occupe alors la place d'un silicium. Al étant trivalent, il faut une compensation de charge qui résulterait par exemple de la présence, soit d'une lacune d'oxygène tous les deux Al, soit d'un alcalin (l'hydrogène pourrait en jouer le rôle). Le passage d'un aluminium en position substitutionnelle peut aussi favoriser le passage d'un silicium en position interstitielle. Les lacunes d'oxygène comme les siliciums interstitiels sont susceptibles de piéger des électrons.

L'aluminium interstitiel, sous l'action du rayonnement, perd un électron qui va se faire piéger. Le retour de l'électron à son état initial donne lieu à l'émission de thermoluminescence. Nous attribuons aux aluminiums substitutionnels le rôle de centres luminogènes, mais il est plus délicat de préciser la nature physique des pièges. La question à laquelle il faudra répondre en premier est la suivante : l'aluminium a-t-il seulement le rôle de centre luminogène, ou est-il en même temps générateur de pièges. On peut supposer que les pièges les moins profonds sont indépendants de l'état dans lequel se trouve l'aluminium, puisque le pic de thermoluminescence correspondant ne varie pas lors des traitements thermiques. Ceux-ci pourraient provenir de défauts de structure de la silice vitreuse, mis en évidence ici par des électrons arrachés à l'aluminium. Les pièges les plus profonds seraient alors à associer à la présence de l'aluminium substitutionnel et spécifiques de celui-ci. L'étude du déclin de la phosphorescence à différentes températures, en donnant l'ordre de la réaction de recombinaison, nous permettra de préciser ce point.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) S. COHEN, *Bull. Soc. franç. Céramique*, 56, 1962, p. 29-31.

(2) DITCHBURN, MITCHELL et PAIGE, *Reports Conf. Defects in crystalline solids*, Bristol, 1954.

(3) O'BRIEN et PRYCE, *Reports Conf. Defects in crystalline solids*, Bristol, 1954.

(4) MITCHELL et PAIGE, *Phil. Mag.*, 1, 1956, n° 12, p. 1085-1115.

(*Centre de Recherches de la Compagnie Saint-Gobain, 52, boulevard de la Villette, Paris.*)

FLUORESCENCE. — *Mécanisme du transfert d'énergie dans les scintillateurs liquides.* Note (*) de MM. **René Voltz**, **Gilbert Laustriat** et **André Coche**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

On propose un mécanisme de transfert de l'énergie d'excitation moléculaire du solvant au soluté, dans les scintillateurs liquides à base de benzène et de ses dérivés méthylés.

On sait que les scintillateurs liquides sont constitués d'un solvant organique dans lequel est dissous, à faible concentration ($\sim 10^{-3}$ M), un soluté fluorescent. De nombreuses études [(1) à (5)] ont montré que la luminescence de ces solutions est consécutive à un transfert d'énergie non radiatif, du premier niveau d'excitation moléculaire du solvant au soluté, selon un mécanisme encore mal connu. On propose ici, pour les scintillateurs à base de benzène ou de ses dérivés méthylés, un processus de *transfert* en deux étapes successives : *migration* de l'excitation dans le solvant, puis *passage* de cette dernière du solvant au soluté.

La migration de l'excitation dans le solvant peut avoir lieu à la fois par diffusion matérielle (coefficient D) et par transfert intermoléculaire, dû à un phénomène de résonance quantique. La fréquence n de ce transfert entre deux molécules de solvant couplées par résonance, est donnée par la relation suivante [(6), (7)] :

$$n = \frac{4}{h} u \mathrm{A}, \qquad (1)$$

où h est la constante de Planck, A un facteur qu'on peut prendre égal à 0,1 (6) et u l'énergie d'interaction de résonance. D'une manière générale, si l'on néglige l'échange d'électrons entre les deux molécules, l'énergie u peut être mise sous la forme d'une somme de termes correspondant à des énergies d'interaction entre multipôles électriques de transition d'ordres croissants. L'approximation qui consiste à conserver dans cette somme le seul terme correspondant à l'interaction dipôle-dipôle, n'est pas valable dans le cas des molécules de benzène et de ses dérivés méthylés, pour lesquelles la transition entre l'état fondamental et le premier état excité n'est permise qu'avec un moment octopolaire. Des vibrations moléculaires et, pour les dérivés du benzène, la présence de groupements méthyle, induisent cependant de faibles moments dipolaires de transition; au terme d'interaction octopôle-octopôle, il faut donc ajouter les termes d'interaction octopôle-dipôle induit et dipôle induit-dipôle induit. Par un calcul approché, nous avons pu montrer que, pour ces molécules lorsqu'elles sont voisines, l'interaction octopôle-octopôle était prépondérante. Si l'on considère que, d'après des études récentes (8), la structure du benzène liquide serait proche de celle du benzène solide, notre résultat est en

accord avec le travail de Fox et Schnepp ([9]), montrant que dans un cristal de benzène, l'interaction octopôle-octopôle était la seule à retenir. Dans ces conditions, l'interaction de résonance est négligeable entre molécules non immédiatement voisines; il en résulte que l'excitation migre dans le solvant de manière erratique, de molécule à molécule voisine, avec une fréquence de transfert qui est donnée par la relation (1). Si N désigne le nombre de voisins immédiats d'une molécule, R la distance intermoléculaire, on trouve que le coefficient de diffusion Λ correspondant à cette migration est donné par

$$\Lambda = \frac{N}{6} n R^2. \tag{2}$$

Les résultats fournis par la littérature conduisent à prendre $N = 8$, $R = 5$ Å, $u = 3{,}7.10^{-4}$ eV (ce qui correspond à un nombre d'onde de 3 cm^{-1}). On obtient alors $\Lambda \simeq 10^{-4}$ $cm^2.s^{-1}$.

La migration de l'excitation dans le solvant, résultant de deux processus indépendants, est donc décrite par une équation de diffusion caractérisée par un coefficient $D + \Lambda$.

Le passage de l'excitation du solvant au soluté peut avoir lieu quand l'interaction de résonance entre molécule de solvant excitée et molécule de soluté est supérieure à l'énergie de résonance entre molécules de solvant. La transition électronique entre l'état fondamental et le premier état excité des solutés couramment utilisés a un moment dipolaire important. On peut montrer alors que, pour des distances supérieures à une distance intermoléculaire, le terme d'interaction entre dipôle de transition induit du solvant et dipôle de transition du soluté est nettement plus important que le terme d'interaction octopôle-dipôle. Le passage de l'énergie sur le soluté se fait donc selon le mécanisme dipôle-dipôle étudié par Förster ([10]). Si r représente la distance entre la molécule de soluté et la molécule de solvant sur laquelle se trouve localisée l'excitation, τ la vie moyenne de l'excitation dans le solvant en absence de soluté, la probabilité par unité de temps n' de ce processus se met sous la forme

$$n' = \frac{1}{\tau}\left(\frac{R_0}{r}\right)^6, \tag{3}$$

où R_0 est une distance critique, à laquelle le passage de l'excitation au soluté se produit avec une probabilité égale à 0,5.

Le transfert de l'excitation du solvant au soluté peut être caractérisé par une constante de vitesse k, dont on peut donner une expression théorique en utilisant une formule employée par Belikova et Galanin ([11]), dans laquelle on introduit le coefficient de diffusion $D + \Lambda$. On obtient ainsi

$$k = 4\pi (D + \Lambda) \frac{\mathcal{N}}{1000} 0{,}5 R_0 \left\{1 + R_0[(D + \Lambda)\tau]^{-\frac{1}{2}}\right\} M^{-1}.s^{-1}, \tag{4}$$

où $\mathcal{N}$ représente le nombre d'Avogadro.

Expérimentalement, il est possible de déterminer les valeurs de τ, k et R_0 pour un système donné. Il a été montré, par exemple, que l'analyse de la forme des impulsions lumineuses dans des scintillaturs de concentration variable peut fournir une mesure précise des quantités τ [(4), (12)] et k (4). Le produit $k\tau$ peut aussi être obtenu par des mesures d'efficacité de transfert (fraction du nombre de molécules de solvant excitées qui transfèrent leur énergie au soluté), en comparant les intensités de fluorescence quand on irradie le scintillateur par un rayonnement absorbé, soit par le soluté, soit par le solvant (13). L'expression R_0^6/τ (de laquelle on déduit la distance R_0) peut être évaluée à partir du recouvrement des spectres d'émission du solvant et d'absorption du soluté, suivant une méthode indiquée par Förster (10). Dans le cas particulier d'une solution de *p*-terphényle dans le benzène, on trouve les valeurs suivantes :

$$\tau = 5{,}7.10^{-9}\,\mathrm{s}\ (4);\qquad k = 69.10^{9}\,\mathrm{M^{-1}.s^{-1}}\ (4);\qquad R_0 = 18\,\text{Å}.$$

La validité de la formule (4) peut être vérifiée par une mesure précise des constantes de vitesse de transfert pour un solvant donné, en présence de divers solutés caractérisés par des distances R_0 différentes. On doit alors observer des variations de k accompagnant les variations de R_0, la valeur de $D + \Lambda$ étant indépendante de la nature du soluté. Des travaux récemment publiés (4) et d'autres en cours semblent confirmer ce point de vue.

De manière plus générale, l'examen de la formule (4) montre que le mécanisme de transfert que nous venons de proposer rend compte des résultats expérimentaux suivants, sur lesquels divers auteurs ont insisté [(1), (3), (5)] :

— les constantes k de vitesse de transfert sont supérieures à celles k' des réactions contrôlées par la diffusion matérielle seule (qui se produisent lors d'une rencontre entre deux molécules), dont l'expression est de la forme

$$k' = 4\pi D \frac{\mathcal{N}}{1000} R \quad \mathrm{M^{-1}.s^{-1}},$$

avec $R \simeq 5$ Å, alors que les valeurs de R_0 sont de l'ordre de 20 Å dans les scintillateurs liquides;

— les constantes de vitesse de transfert sont du même ordre de grandeur, mais supérieures, aux constantes des réactions de dégradation de l'excitation du solvant sous l'effet de substances comme le tétrachlorure de carbone. Ces réactions, contrôlées par la diffusion de coefficient $D + \Lambda$, se font en effet lors d'un choc moléculaire (avec une probabilité $p \leq 1$) et leur constante de vitesse k'' est alors

$$k'' = 4\pi (D + \Lambda)\, p \frac{\mathcal{N}}{1000} R \quad \mathrm{M^{-1}.s^{-1}};$$

— les constantes de vitesse de dégradation de l'excitation du soluté, qui dépendent de la seule diffusion matérielle, sont inférieures aux constantes de vitesse de dégradation du solvant.

Une discussion plus détaillée du mécanisme proposé ici, incluant des résultats expérimentaux, sera publiée prochainement.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) H. KALLMANN et M. FURST, *Liquid Scintillation Counting*, Pergamon Press, New-York, 1958, p. 3.
(2) S. G. COHEN et A. WEINREB, *Proc. Phys. Soc.* (London), B 69, 1956, p. 593.
(3) S. LIPSKY et M. BURTON, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1221.
(4) Y. KOECHLIN, A. RAVIART et M. FURST, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1096.
(5) S. F. KILIN, K. A. KOVYRZINA et I. M. ROZMAN, *Opt. Spectr.*, 11, 1961, p. 209.
(6) TH. FÖRSTER, *Comparative Effects of Radiation*, John Wiley and Sons, New-York, 1960, p. 300.
(7) G. W. ROBINSON et R. P. FROSCH, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1187.
(8) G. ROTH, *Z. Naturforschg.*, 18 *a*, 1963, p. 516.
(9) D. FOX et O. SCHNEPP, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 767.
(10) TH. FORSTER, *Ann. Phys.*, 2, 1948, p. 55.
(11) T. P. BELIKOVA et M. D. GALANIN, *Opt. Spektr.*, 1, 1956, p. 168.
(12) G. PFEFFER, H. LAMI, G. LAUSTRIAT et A. COCHE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 434.
(13) C. TANIELIAN, Communication privée.

(Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg, Département de Chimie nucléaire.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Paramètres tensoriels de la diffusion élastique de deutons de* 22 MeV *par le calcium.* Note (*) de MM. **René Beurtey, Robert Maillard, André Papineau** et **Jacques Thirion**, transmise par M. Francis Perrin.

Les auteurs étudient la diffusion élastique de deutons de 22 MeV polarisés tensoriellement sur le calcium. Les différences des comptages obtenus avec des polarisations tensorielles opposées mettent en évidence la polarisation tensorielle du faisceau primaire et permettent d'étudier la variation avec l'angle de deux des paramètres tensoriels de la diffusion.

L'existence de paramètres tensoriels dans la diffusion élastique des deutons est décrite dans le formalisme général ([1]) de la diffusion de particules de spin 1. La prévision de ces quantités dans le cadre d'un modèle optique fait intervenir à la fois un potentiel spin-orbite et des potentiels tensoriels ([1]). Parmi ces derniers, une forme particulière est à attendre, due à la présence de l'onde D du deuton incident ([2]). Il n'est donc pas justifiable de négliger *a priori* les termes tensoriels et il importe de les déterminer. Dans le cas des faisceaux incidents polarisés dont nous disposons, les effets de la polarisation sont donnés par l'expression

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega}\bigg|_{np}\left[1 - \frac{\beta}{2}\rho_{20}(\theta) + i\alpha\rho_{11}(\theta)\cos\varphi - \sqrt{\frac{3}{2}}\beta\rho_{22}(\theta)\cos 2\varphi\right], \tag{1}$$

$d\sigma/d\Omega$ est la section efficace différentielle observée, $d\sigma/d\Omega|_{np}$ celle qui serait mesurée à partir d'un faisceau non polarisé, α et β sont respectivement les polarisations vectorielles et tensorielles du faisceau incident; ρ_{11}, ρ_{20} et ρ_{22} décrivent la polarisation des deutons dans la réaction (dans le formalisme de l'hélicité et avec les normalisations adoptées par Raynal), et θ, φ définissent l'angle de diffusion dans le centre de masse, φ étant pris par rapport au plan de symétrie du faisceau incident. Le but est de mesurer ρ_{20} et ρ_{22}. Pour cela le faisceau incident est préparé de façon que $\alpha = 0$ et $\beta = \pm 1/\sqrt{2}$, les signes + et — étant obtenus à volonté alternativement. La méthode utilisée est précisée plus loin. Les mesures sont effectuées pour des angles φ de 0, $\pi/4$ et $\pi/2$. De cette façon les combinaisons suivantes sont obtenues : $\rho_{20} + \sqrt{6}\rho_{22}$, ρ_{20}, $\rho_{20} - \sqrt{6}\rho_{22}$. Elles permettent de connaître ρ_{20} et ρ_{22} et également de vérifier l'exactitude de la méthode. Rappelons que la polarisation vectorielle a été mesurée précédemment ([3]).

1° *Préparation du faisceau polarisé tensoriellement.* — La source de deutons polarisés, décrite par ailleurs ([4]), permet à l'aide de trois transitions haute fréquence successives de préparer les mélanges suivants de

populations des états m_D du deuton (par rapport à l'axe de référence qui est le champ magnétique du cyclotron).

(1) $2/3\,(+1) + 1/3\,(-1)$,
(2) $2/3\,(-1) + 1/3\,(+1)$,
(3) $2/3\,(0) + 1/3\,(+1)$,
(4) $2/3\,(0) + 1/3\,(-1)$.

Les ensembles (1) et (2) sont équivalents à un faisceau de polarisation tensorielle pure $\beta = 1/\sqrt{2}$. De même (3) et (4) sont équivalents à un faisceau de polarisation tensorielle pure $\beta = -1/\sqrt{2}$. Les quatre combinaisons

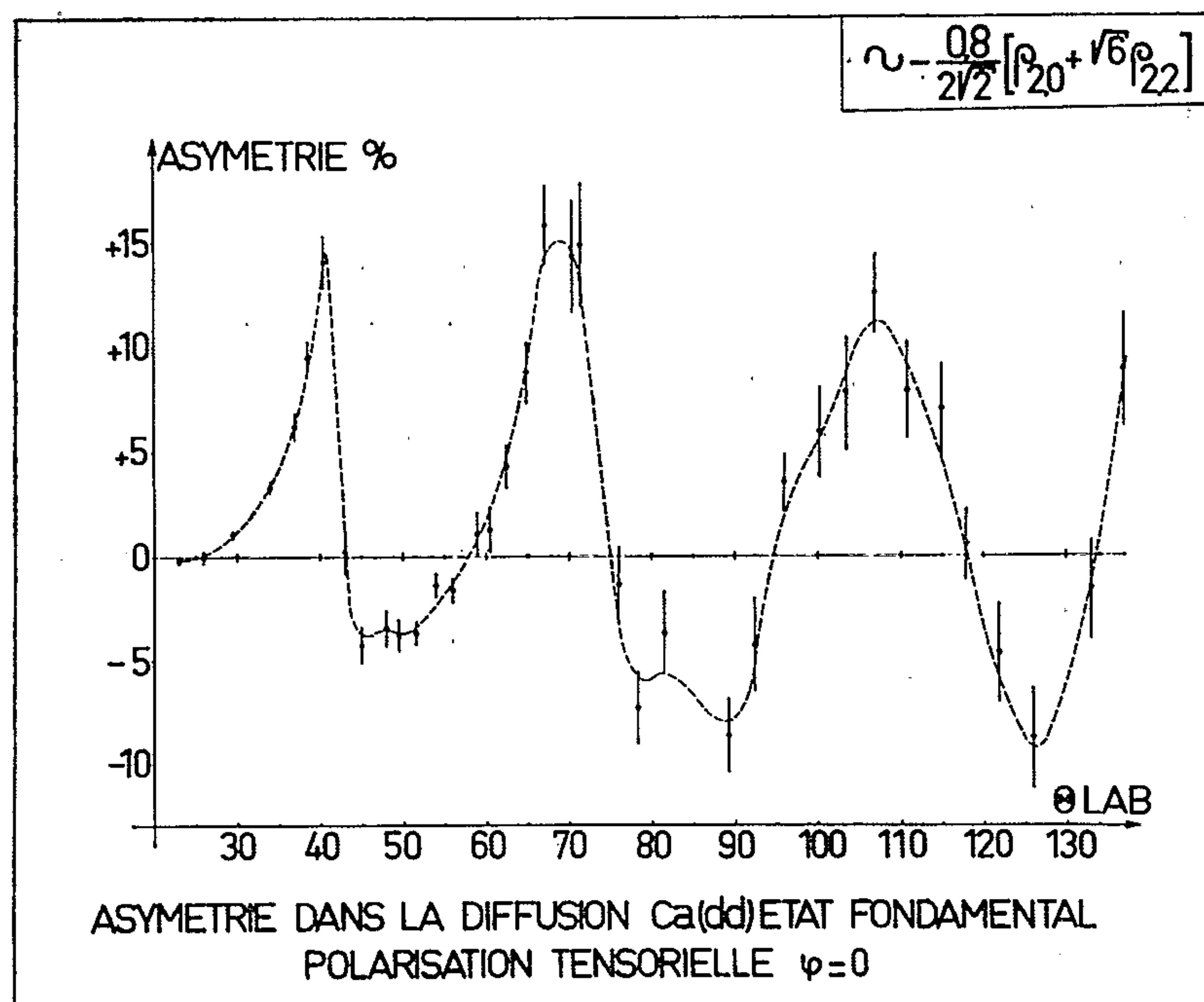


Fig. 1.

L'asymétrie portée en ordonnée est le rapport de la différence des nombres d'impulsions pour les signes opposés de polarisation tensorielle à la somme de ces nombres $[(N_+ - N_-)/(N_+ + N_-)]$.

sont obtenues successivement pendant des temps égaux à partir d'une horloge.

Le système de détection donne des informations aiguillées dans quatre directions différentes commandées par la même horloge. Nous avons mesuré précédemment [3] l'efficacité des transitions à champ faible comme étant égale à 1 (à 1 % près). La transition $m_D = 0$ $(F = 3/2) \leftrightarrow m_D = +1$ $(F = 1/2)$ a une efficacité voisine de 1 et il est facile de voir qu'une déviation de la valeur maximale ne perturbe les mesures qu'à un coefficient de normalisation voisin de 1. La valeur $\pm 1/\sqrt{2}$ de β est le maximum théoriquement possible compatible avec le renversement du signe. La valeur réelle est estimée à 80 % de ce maximum.

2° *Détection et résultats.* — Le faisceau de deutons de 22 MeV polarisés tensoriellement bombarde une cible de calcium de 10 mg/cm². La détection est faite simultanément par quatre détecteurs au silicium de 1 mm d'épaisseur et des absorbants sont ajoutés de façon que les deutons aient

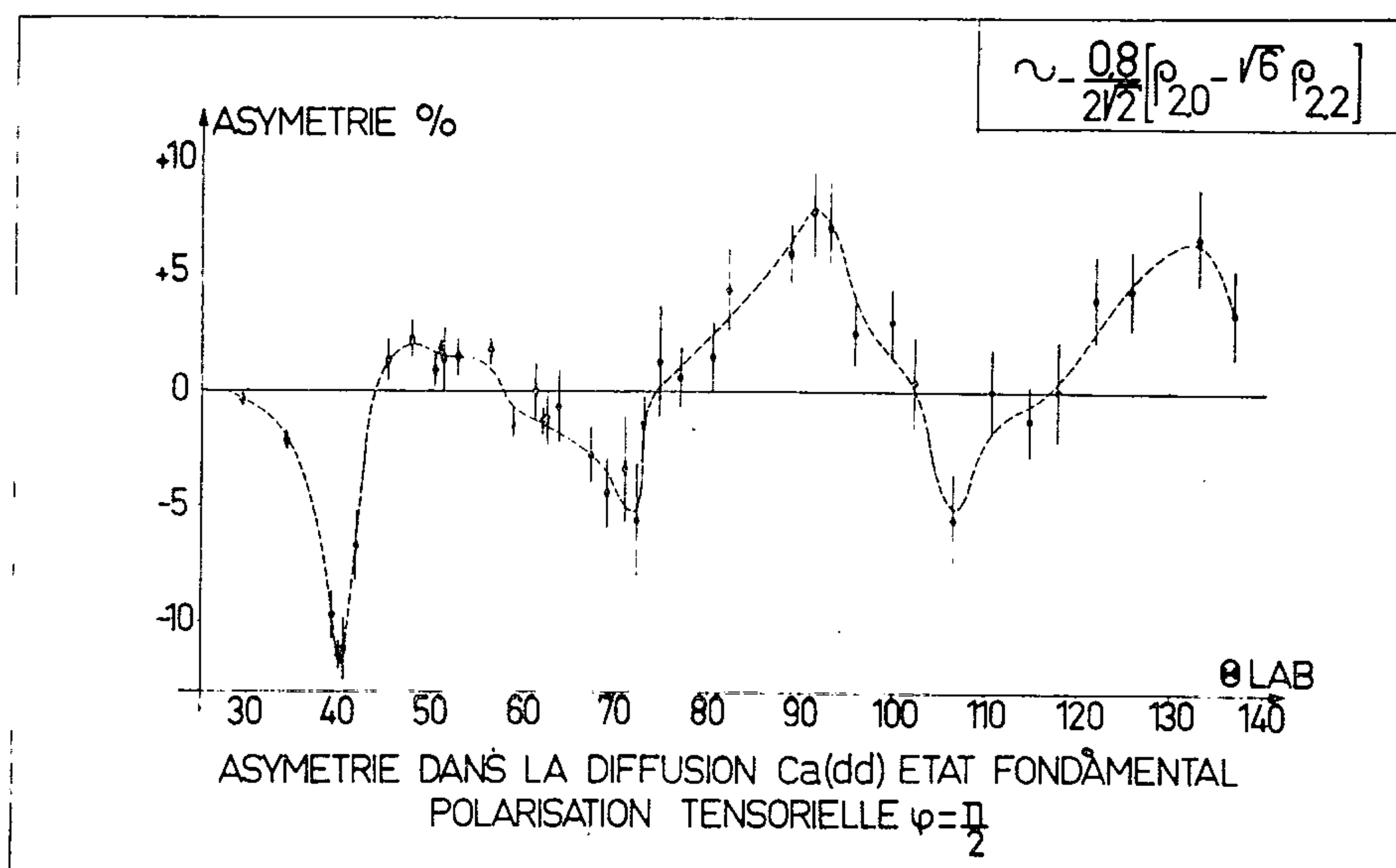


Fig. 2.

L'asymétrie portée en ordonnée est le rapport de la différence des nombres d'impulsions pour les signes opposés de polarisation tensorielle à la somme de ces nombres $[(N_+ - N_-)/(N_+ + N_-)]$.

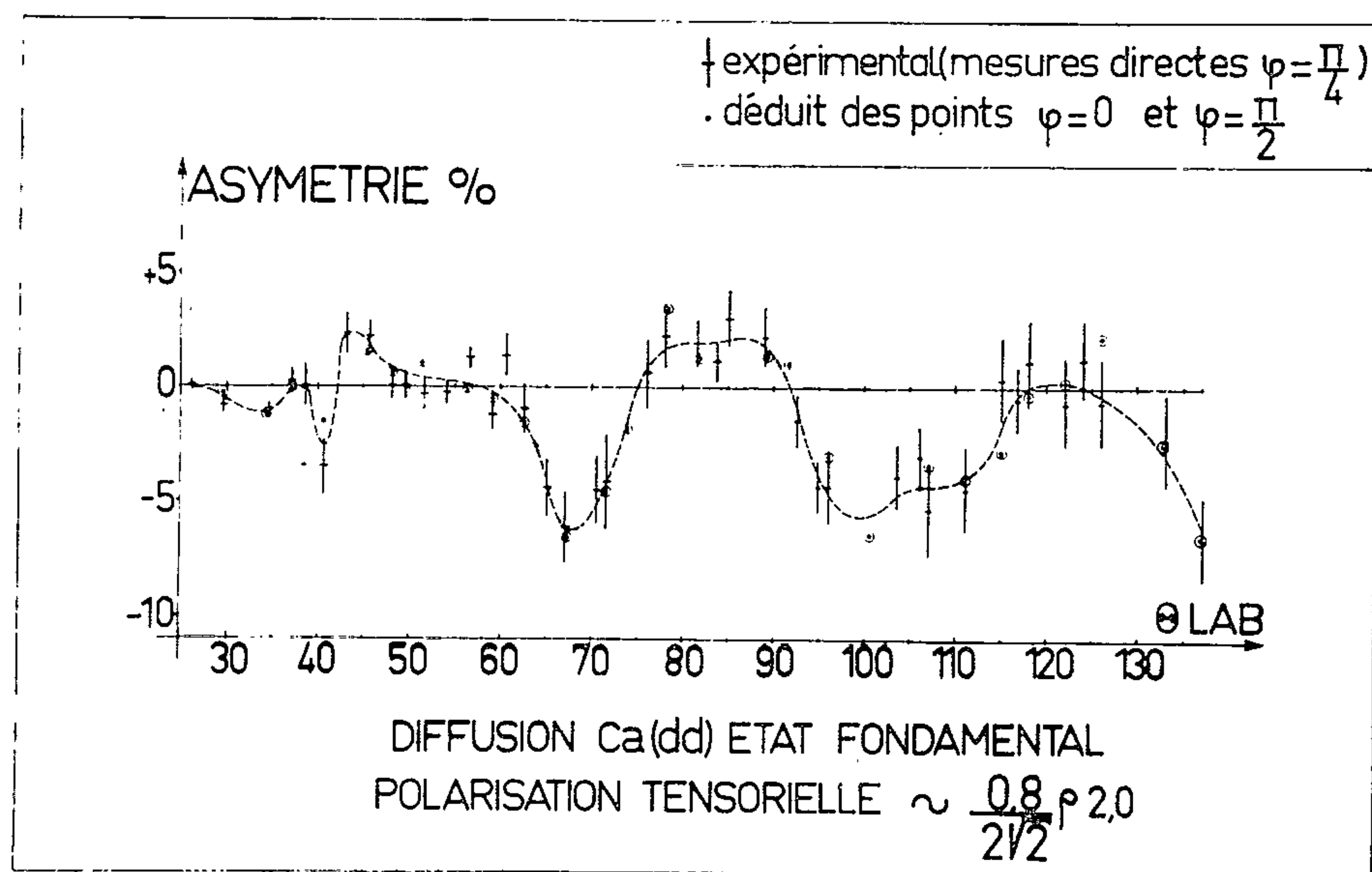


Fig. 3.

L'asymétrie portée en ordonnée est le rapport de la différence des nombres d'impulsions pour les signes opposés de polarisation tensorielle à la somme de ces nombres $[(N_+ - N_-)/(N_+ + N_-)]$.

un parcours résiduel de 1 mm dans les détecteurs. Les spectres sont aiguillés sur les différentes parties d'un analyseur à 4 096 canaux selon l'état de polarisation du faisceau incident. Les résultats sont présentés sur les figures 1, 2 et 3. On constate que les mesures à $\varphi = 0$, $\pi/4$ et $\pi/2$ sont cohérentes et par conséquent qu'il s'agit bien des effets tensoriels attendus.

Les erreurs indiquées sont uniquement statistiques. Il faut toutefois faire une réserve quant à la contamination possible due à l'oxygène dans

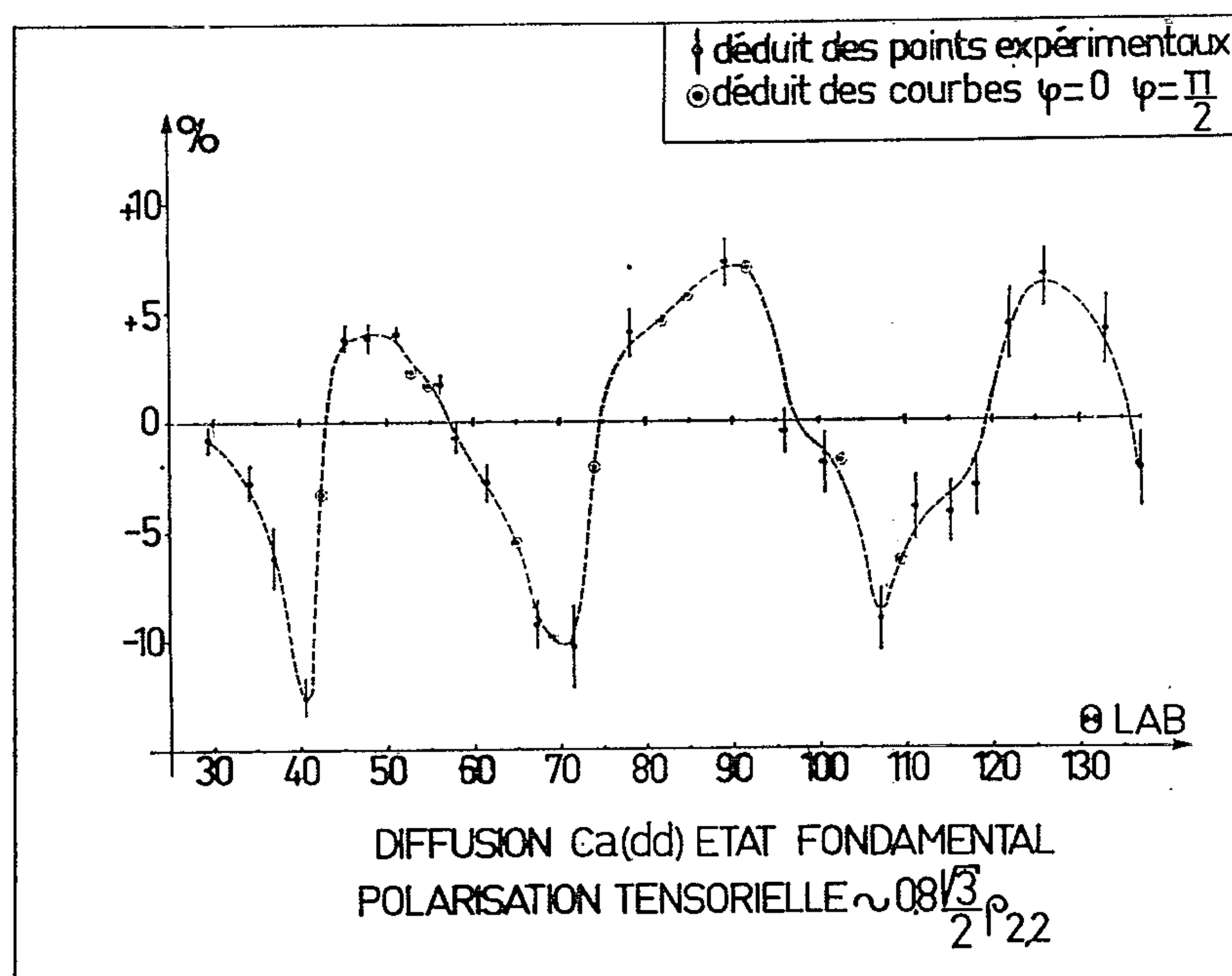


Fig. 4.

les spectres pour certains angles. Par ailleurs, la résolution angulaire est de l'ordre de quelques degrés; cela peut perturber les extrémums et apporter dans les mesures à $\varphi = \pi/4$ un très léger mélange de ρ_{22}.

Les valeurs de ρ_{20} et ρ_{22} sont données par les figures 3 et 4 à un facteur de normalisation près. Pour la figure 4, certains points sont obtenus par mesure directe, d'autres par somme ou différence des « courbes expérimentales » à $\varphi = 0$ et $\varphi = \pi/2$.

Les potentiels tensoriels correspondants seront déduits des calculs effectués par M. Raynal utilisant un modèle optique (5).

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) G. R. Satchler, *Nucl. Physics*, 8, 1958, p. 65; L. J. B. Goldfarb, *Nucl. Physics*, 7, 1958, p. 622; J. Raynal, *Rapport C. E. A.* n° 2287.

(2) G. R. Satchler, *Nucl. Physics*, 21, 1960, p. 116.

(3) R. Beurtey et coll., *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 922.

(4) R. Beurtey et coll., *J. Phys.* (sous presse).

(5) K. W. Brockman, *Int. Symposium on Direct Interactions and Nuclear Reaction Mechanisms*, Padoue, 1962; J. Raynal (sous presse).

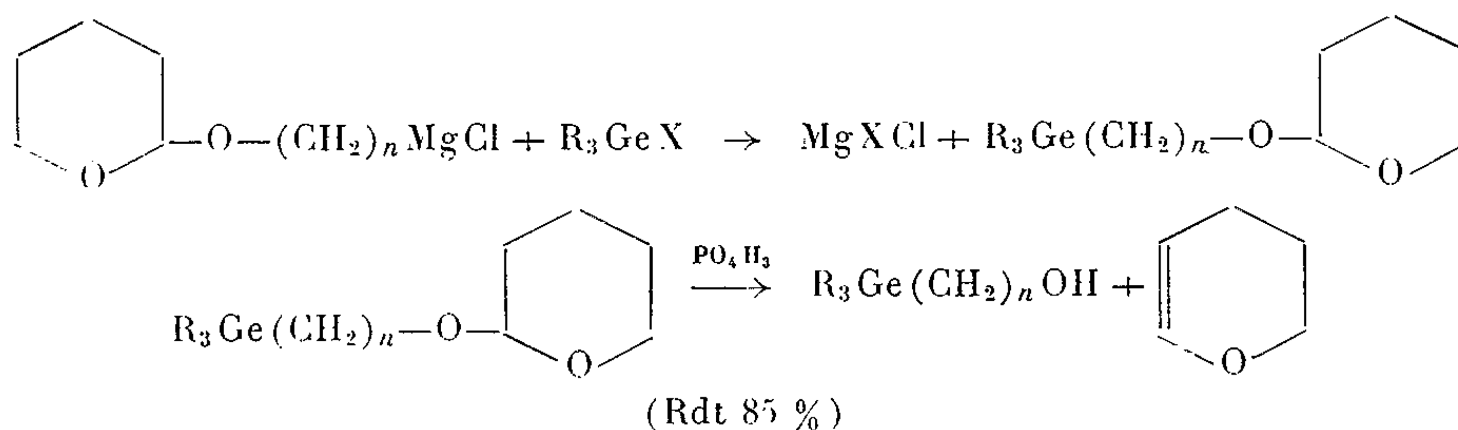
(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale de préparation et réactivité des germanoorganomagnésiens.* Note (*) de M. **Pierre Mazerolles**, transmise par M. Marcel Delépine.

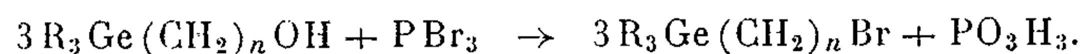
Description d'une méthode générale de préparation des dérivés aliphatiques ω-bromés du germanium $R_3Ge(CH_2)_nBr$. Ces dérivés possèdent une réactivité voisine de celle des bromures d'alcoyle et, en particulier, attaquent le magnésium pour donner des germanoorganomagnésiens, point de départ de nombreuses synthèses.

Les dérivés ω-halogénés du germanium $R_3Ge(CH_2)_nX$ n'ont fait l'objet d'aucune étude approfondie et aucune méthode générale de préparation de ces composés n'a été décrite. Seyferth [1] utilise l'action du diazométhane pour préparer le dérivé $(CH_3)_3GeCH_2Cl$; les dérivés chlorés correspondant à $n = 1$, 2 et 3 ont été obtenus soit, par chloration photochimique d'une chaîne méthyle, éthyle ou propyle liée au germanium [[2], [3]], soit par l'action du chlorure de sulfuryle en présence de peroxyde de benzoyle [[3], [4]]. Tout récemment enfin Lesbre et coll. [5] ont obtenu le chlorodibutyl γ-chloropropylgermanium en condensant le chlorodibutylgermane sur le chlorure d'allyle.

Nous indiquons ci-après une méthode générale de préparation des dérivés ω-bromés du germanium ($n > 3$) à partir des chlorhydrines de glycol. Les chlorhydrines de glycol sont préparées habituellement en utilisant l'action de l'acide chlorhydrique sur les glycols avec extraction continue par un solvant sélectif [[6], [7], [8]]. Les chlorhydrines en C_4 et C_5 sont obtenues très facilement à partir du tétrahydrofuranne et du tétrahydropyranne respectivement [[9], [10]]. Les dérivés pyrannylés des ω-chlorhydrines donnent aisément en milieu T. H. F. un organomagnésien. L'action d'un halogénure R_3GeX sur ce magnésien conduit à un alcool pyrannylé à partir duquel on peut isoler avec un bon rendement le germanoalcool par chauffage en présence de H_3PO_4 :



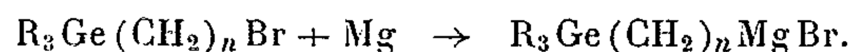
L'action de PBr_3 à 0° sur ces alcools conduit aux dérivés bromés correspondants :



$$3\,R_3Ge(CH_2)_nOH + PBr_3 \rightarrow 3\,R_3Ge(CH_2)_nBr + PO_3H_3.$$

Ces dérivés bromés qui ont une réactivité voisine de celle des bromures d'alcoyle attaquent le magnésium en présence d'éther pour donner un

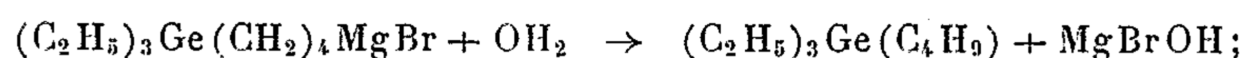
germanoorganomagnésien :



$$R_3Ge(CH_2)_nBr + Mg \rightarrow R_3Ge(CH_2)_nMgBr.$$

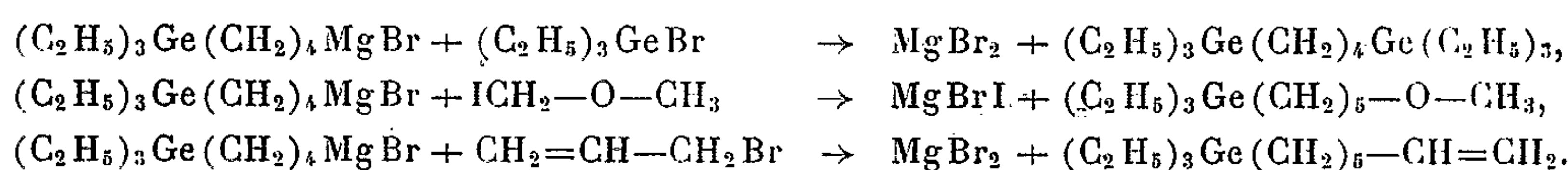
Ces magnésiens, très réactifs, permettent d'accéder à une grande variété de composés organiques du germanium; nous indiquons ci-après quelques réactions observées pour $n = 4$ et $R = C_2H_5$:

— en présence d'eau il y a hydrolyse :



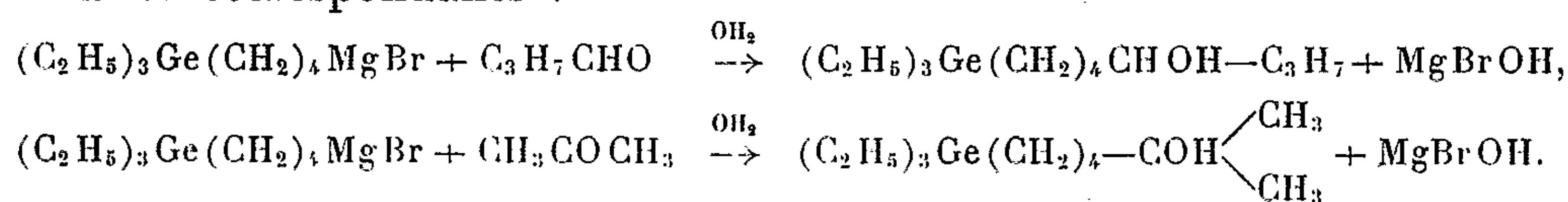
$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4MgBr + OH_2 \rightarrow (C_2H_5)_3Ge(C_4H_9) + MgBrOH;$$

— les composés renfermant un atome d'halogène mobile réagissent facilement :



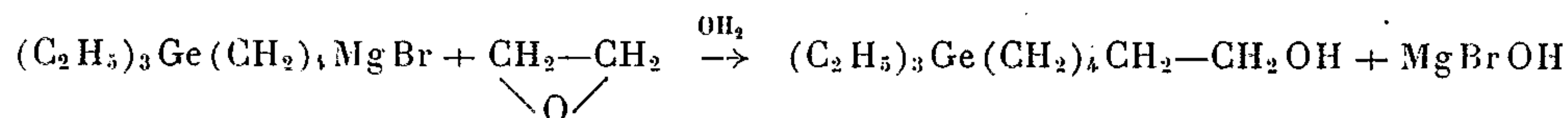
$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4MgBr + (C_2H_5)_3GeBr \rightarrow MgBr_2 + (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4Ge(C_2H_5)_3,$$
$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4MgBr + ICH_2{-}O{-}CH_3 \rightarrow MgBrI + (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_5{-}O{-}CH_3,$$
$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4MgBr + CH_2{=}CH{-}CH_2Br \rightarrow MgBr_2 + (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_5{-}CH{=}CH_2.$$

Les aldéhydes et les cétones conduisent aux alcools secondaires et tertiaires correspondants :



$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4MgBr + C_3H_7CHO \xrightarrow{OH_2} (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4CHOH{-}C_3H_7 + MgBrOH,$$
$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4MgBr + CH_3COCH_3 \xrightarrow{OH_2} (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4{-}COH(CH_3)_2 + MgBrOH.$$

L'oxyde d'éthylène réagit à froid :



$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4MgBr + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow{OH_2} (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4CH_2{-}CH_2OH + MgBrOH$$

et permet, par récurrence, de préparer à partir des germanoalcools en C_4 et C_5 tous les germanoalcools supérieurs, donc les germanoorganomagnésiens correspondants et leurs dérivés.

	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Rdt (%).	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	Ge ou Br (*) % calc.	Ge ou Br (*) % tr.
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4OH$	$134/_{15}$	1,4688	1,0572	85	51,57	51,92	10,39	10,36	31,17	31,1
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4Br$	$104/_2$	1,4848	1,2558	66	40,60	40,86	7,84	7,72	27,01	27,44 (*)
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_5OH$	$147/_{17}$	1,4700	1,0454	87	53,50	53,72	10,61	10,60	29,40	29,6
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_5Br$	$110/_1$	1,4843	1,2311	70	42,64	42,68	8,13	8,16	25,79	26,33 (*)
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_6OH$	$158/_{16}$	1,4707	1,0325	40	55,23	55,37	10,82	10,87	27,82	27,8
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4Ge(C_2H_5)_3$	$136/_{0,8}$	1,4765	1,0715	71	51,15	51,11	10,20	10,23	38,65	38,8
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_5{-}O{-}CH_3$	$139/_{23}$	1,4544	0,9996	44	55,23	55,49	10,82	10,81	27,82	27,9
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_5{-}CH{=}CH_2$	$122/_{13}$	1,4620	0,9770	50	60,76	60,71	10,98	11,07	28,25	28,4
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4{-}CHOH{-}C_3H_7$	$133/_{1,5}$	1,4664	1,0074	69	58,18	58,46	11,16	11,15	25,12	25,1
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4{-}COH(CH_3)_2$	$113/_1$	1,4674	1,0182	51	56,78	56,94	11,00	11,00	26,40	26,7
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_4{-}COOH$	$130/_{0,7}$	1,4685	1,0980	62	50,64	51,13	9,27	9,32	27,83	27,8

(*)

Les réactions qui précèdent sont applicables aux dérivés isologues du silicium mais ne semblent pas convenir aux dérivés organostanniques par suite de la labilité de la liaison étain-carbone.

Les constantes physiques et les résultats d'analyse des nouveaux dérivés sont rassemblés dans le tableau ci-dessus.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) D. SEYFERTH et E. G. ROCHOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 907.
(2) V. A. PONOMARENKO et G. YA. VZENKOVA, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1957, p. 994; *Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 4473 *c*.
(3) V. F. MIRONOV, YU. P. EGOROV et A. D. PETROV, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1959, p. 1400; *Chem. Abstr.*, 54, 1960, p. 1266.
(4) A. D. PETROV, V. F. MIRONOV et I. E. DOLGII, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1956, p. 1146; *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 4938 *b*.
(5) M. LESBRE, J. SATGÉ et M. MASSOL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1548.
(6) K. N. CAMPBELL et A. H. SOMMERS, *Organic Syntheses*, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 3, 1955, p. 446.
(7) T. D. PERRINE, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 1356.
(8) F. L. M. PATTISON, W. C. HOWELL, A. J. MC NAMARA, J. C. SCHNEIDER et J. F. WALKER, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 739.
(9) *Synthèses Organiques*, MASSON et Cie, Paris, II, 1949, p. 242.
(10) S. A. FUSARI, K. W. GREENLEE et J. BROWN, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 28, 1951, p. 416.

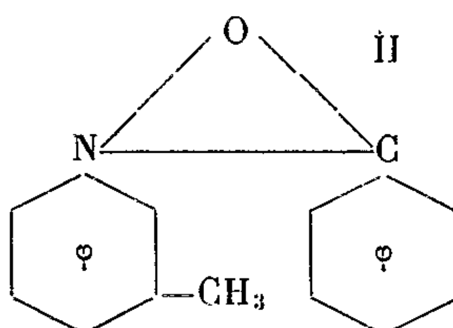
(*Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions électrochimiques, à potentiel contrôlé, de quelques nitrobenzènes méta substitués.* Note (*) de MM. **Michel Le Guyader** et **Yvon Mercier**, transmise par M. Marcel Delépine.

Continuant nos recherches systématiques sur les conditions optimales de réduction des nitrobenzènes méta substitués, à potentiel contrôlé, nous avons obtenu les résultats suivants, toujours avec d'excellents rendements.

1. *Réduction du méta-nitrotoluène.* — Elle peut conduire : *a.* à la méthyl-3 phénylhydroxylamine, H_2SO_4 N/2 à 20% d'éthanol; E(E.C.S.) = —500 mV; température < 10°C.

Ce composé, condensé dans le bain même, avec l'aldéhyde benzoïque a conduit à la formation de la N-*m*-toluène isobenzaldoxime



qui, après recristallisation dans l'éther de pétrole fond à 95°C (1);

b. à la *m*-toluidine, H_2SO_4 N à 20 % d'éthanol; E (E. C. S.) = — 850 mV; 20°C.

La *m*-toluidine a été caractérisée à l'état de méthyl-3 benzanilide (F 125°) (2).

c. L'amino-4 *o*-crésol, H_2SO_4 2 N; E (E. C. S.) = — 150 mV; 85°C.

L'amino-4 *o*-crésol a été caractérisé par son dérivé diacétylé, inconnu à ce jour. L'O-N-diacétyl (méthyl$_2$amino$_4$phénol) fond à 101°C et par l'acétamino-4 *o*-crésol (F 179°C) (3).

2. *Réduction du m-nitrophénol.* — Elle peut conduire : *a.* au *m*-hydroxylaminophénol, H_2SO_4 N; E (E. C. S.) = — 250 mV; 15°C.

Ce composé, très oxydable n'a pu être isolé; cependant la coulométrie montre que la réduction, à ce potentiel, met en jeu quatre électrons, tandis que le produit, dans le bain électrolytique réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

b. au *m*-aminophénol; H_2SO_4 N; E (E. C. S.) = — 850 mV; 20°C.

Le *m*-aminophénol obtenu fond à 122°C (4).

c. au dihydroxy-1.2 amino-4 benzène; H_2SO_4 50 % en poids; E (E. C. S.) = — 100 mV; 95°C.

Cet aminodiphènol, très oxydable, a été caractérisé par son dérivé triacétylé, inconnu à ce jour (F 146°C).

3. *Réduction du métanitranisole.* — Elle peut conduire : *a.* à la *m*-méthoxyphényl hydroxylamine; H_2SO_4 N à 20 % d'éthanol; E(E. C. S.) = —250 mV; 20°C.

Ce composé a été caractérisé par son dérivé azoxy.

Le *m-m'*-azoxyanisole fond à 51°C ([5]).

b. à la *m*-amisidine; H_2SO_4 N à 20% d'éthanol; E (E. C. S.) = — 800 mV; 25°C.

Par condensation avec le chlorure de benzoyle, on obtient la *m*-méthoxybenzanilide, qui fond à 113°C.

c. au méthoxy-2 amino-4 phénol; H_2SO_4 2 N; E(E. C. S.) = — 150 mV; 75°C.

Le méthoxy-2 amino-4 phénol, fond à 180°C avec décomposition. Son dérivé *o*-N-diacétylé, plus stable, fond à 148°C ([6]).

4. *Réduction du métanitrobenzoate d'éthyle.* — Elle peut conduire : *a.* à l'hydroxylamine correspondante; H_2SO_4 N à 30 % d'acétone; E (E. C. S.) = — 250 mV; 20°C.

Cette hydroxylamine a été caractérisée sous forme de dérivé azoxy. Le 3.3'-diéthylester azoxybenzène, fond à 77°C ([7]).

b. au *m*-aminobenzoate d'éthyle; H_2SO_4 N à 30 % d'acétone; E (E. C. S.) = — 750 mV; 20°C.

La benzanilide correspondante, fond à 114°C ([8]).

Remarque. — Les tentatives d'obtention de l'aminophénol correspondant nous ont conduits à l'acide hydroxy-2 amino-5 benzoïque (F 295°) ([9]), par suite de l'hydrolyse acide de la fonction ester.

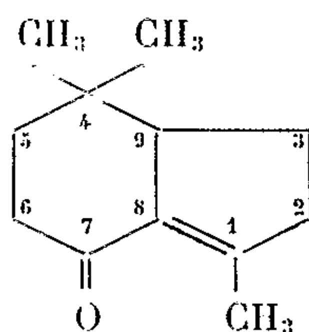
(*) Séance du 5 août 1963.

([1]) GATTERMANN, *Ber.*, 29, 1896, p. 3041.
([2]) BAUM, *Ber.*, 37, 1904, p. 2955.
([3]) DAHL, *Chem. Xentr.*, 1, 1904, p. 233.
([4]) HANTZCH et DAVISON, *Ber.*, 29, 1896, p. 1533.
([5]) ROTARSKI, *Ber.*, 41, 1908, p. 865.
([6]) KEHRMANN, *Helv. Chim. Acta*, 8, 1925, p. 222.
([7]) MEYER et DAHLEM, *Lab. Ann. Chem.*, 326, 1902, p. 343.
([8]) LIMPRICHT et SAAR, *Lab. Ann. Chem.*, 303, 1898, p. 277.
([9]) DEY, MALLER et PAI, *J. Acad. Ind. Res. India*, 9 B, n° 3, 1950, p. 55.

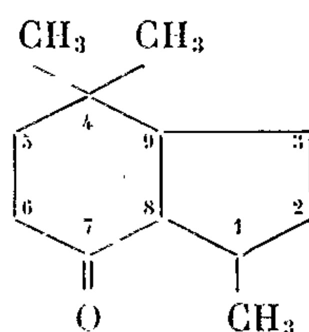
(*Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences*, 1, *quai Dujardin, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions duplicatives de mélanges de cétones α, β-éthyléniques.* Note (*) de M. **Joseph Wiemann** et Mme **Feiga Weisbuch**, transmise par M. Marcel Delépine.

Par réduction condensatrice d'un mélange de diméthyl-4.4 cyclohexène-2 one-1 avec la méthylvinylcétone par des amalgames de sodium dilués ou par du magnésium et de l'acide acétique, nous obtenons le triméthyl-1.4.4 perhydrindène-1.8 one-7

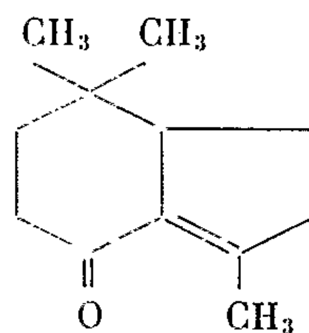


L'hydrogénation de cette dernière en présence de Ni de Raney donne la triméthyl-1.4.4 perhydrindanone-7

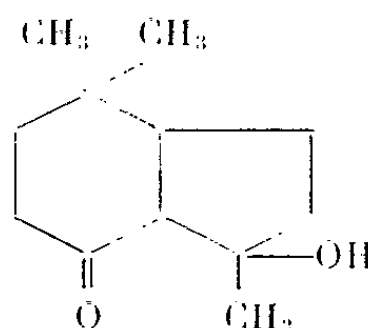


La structure des produits est établie par des méthodes chimiques : ozonolyse, dérivés cristallisés caractéristiques et par des méthodes physicochimiques : spectres infrarouge, ultraviolet et de résonance magnétique nucléaire.

La réduction duplicative des mélanges de deux cétones aliphatiques α, β-éthyléniques a conduit plus difficilement à des produits de duplication mixtes que le mélange aldéhyde-cétone ([1]). Mais nous obtenons des résultats plus intéressants avec une cétone cyclohexénique et une cétone aliphatique. Ainsi, le diméthyl-4.4 cyclohexène-2.3 one-1 et la méthylvinylcétone conduisent, par le magnésium et l'acide acétique ou l'amalgame de sodium, à côté de produits duplicatifs de chacune des deux cétones, au produit mixte, la triméthyl-1.4.4 perhydrindène-1.8 one-7

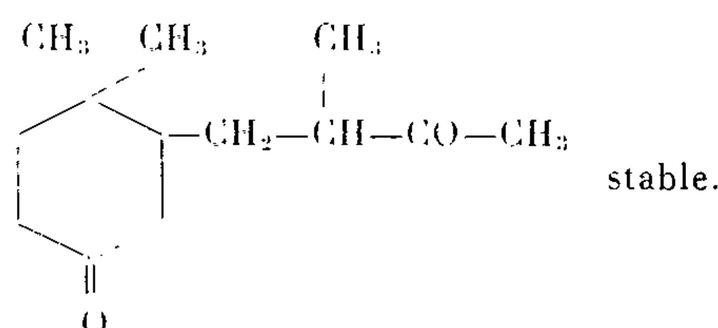


Cette cétone proviendrait d'une dicétone intermédiaire qui, par hydroxy-carbonylation interne, donne le cétol



que nous avons pu identifier par spectrographie infrarouge dans les fractions de distillation entre 120 et 140°, sous 15 mm, et qui se déshydrate très facilement lors de la distillation du produit sur une colonne Haage par exemple. On obtient donc la triméthyl-1.4.4 perhydrindène-1.8 one-7, $É_6$ 110°, n_D^{20} 1,5080, d_4^{20} 0,79. $C_{12}H_{18}O$, calculé %, C 80,85; H 10,18; trouvé %, C 81,31; H 10,39; dinitrophényl hydrazone rouge, F 190°. $C_{18}H_{22}O_4N_4$, calculé %, C 60,33; H 6,38; N 15,26; trouvé %, C 60,32; H 6,19; N 15,63; semicarbazone, F 184-186°; $C_{13}H_{21}N_3O$, calculé %, C 66,34; H 9; N 17,86; trouvé %, C 66,29; H 8,88; N 17,84.

La diméthylcyclohexénone réduite avec la méthylisopropényl cétone donne dans les mêmes conditions la dicétone



stable.

La présence du méthyle sur la chaîne latérale en α stabilise l'ε-dicétone sans doute par empêchement stérique.

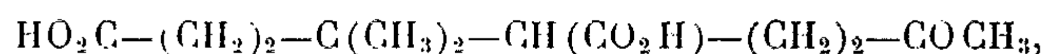
La structure de la triméthyl-1.4.4 péryhdrindène-1.8 one-7 a été établie par les procédés suivants :

1° Spectrographie infrarouge : deux bandes intenses à 1665 et 1615 cm^{-1}, dues aux groupements carbonyle et éthylénique conjugués.

2° Spectrographie ultraviolette : λ_{max}^{alcool} 265 m, ε 8173.

3° Spectrographie RMN : le spectre RMN est en accord avec la structure proposée; on trouve : un doublet à 0,8 et à 0,95.10^{-6} correspondant aux deux positions, équatoriale et axiale, des deux méthyles du gem-diméthyl, un triplet entre 2 et 2,1.10^{-6} pour le méthyl sur le carbone éthylénique en β du groupement carbonyle (couplage J faible avec les hydrogènes en 2); de 1,4 à 2.10^{-6} les quatre protons sur les carbones 3 et 5, de 2,1 à 2,45.10^{-6} les quatre protons sur les carbones 6 et 2; le proton tertiaire sur C_9 se trouve entre 2,5 et 2,7.10^{-6} sous forme de multiplet; les déplacements chimiques sont exprimés en valeur δ par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne.

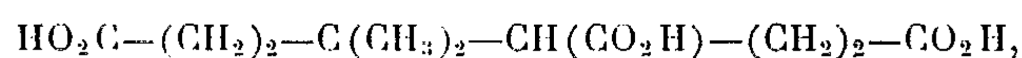
4° La position de la double liaison a été définitivement établie par ozonolyse. Nous obtenons le cétodiacide



$$HO_2C-(CH_2)_2-C(CH_3)_2-CH(CO_2H)-(CH_2)_2-COCH_3,$$

par l'intermédiaire d'une α-dicétone cyclique, instable en milieu oxydant, F 116°. $C_{12}H_{20}O_5$, calculé %, C 59,00; H 8,25; trouvé %, C 59,03; H 8,27.

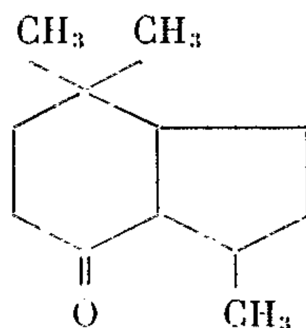
Par oxydation à l'hypobromite de sodium, le cétodiacide donne le triacide correspondant



$$HO_2C-(CH_2)_2-C(CH_3)_2-CH(CO_2H)-(CH_2)_2-CO_2H,$$

F 178-180°. $C_{11}H_{18}O_6$, calculé %, C 53,65; H 7,37; trouvé %, C 53,64; H 7,27.

5° Par hydrogénation de la triméthyl-1.4.4 perhydrindène-1.8 one-7 en présence de Ni de Raney, nous fixons la quantité théorique d'hydrogène pour saturer une double liaison et nous obtenons la triméthyl-1.4.4 perhydrindanone-7



$É_{15}$ 115°. $C_{12}H_{20}O$, calculé %, C 79,94; H 11,18; trouvé %, C 79,30; H 10,70.

Dinitrophénylhydrazone, F 204-205°. $C_{18}H_{24}N_4O_4$, calculé %, C 59,98; H 6,71; N 15,55; trouvé %, C 60,18; H 6,60; N 15,55.

La spectrographie infrarouge montre une bande intense à 1715 cm^{-1} due au groupement carbonyle.

Le spectre de RMN confirme la structure du composé saturé.

Le méthyl sur le carbone 1 se trouve sous forme d'un doublet (J = 6) à $1,2.10^{-6}$. Le gem-diméthyl se trouve à 0,9 et $1,2.10^{-6}$; de 1,4 à 2.10^{-6} on remarque les six protons des carbones 2, 3, 5; de 2 à $2,15.10^{-6}$ se trouvent les deux protons du carbone 6, les deux protons tertiaires sur C_8 et C_9 se trouvent entre 2,15 et $2,8.10^{-6}$.

La stéréochimie de cette perhydrindanone est actuellement à l'étude, ainsi que la réduction duplicative de la diméthyl-4.4 cyclohexène-2.3 avec des aldéhydes α, β-éthyléniques.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) Mlle M. R. Monot, *Thèse d'État*, Paris, 1960.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale*, 8, *rue Cuvier*, *Paris*, 5e.)

GÉOLOGIE. — *Observations sur la bordure nord du bassin de Lessay (Manche).* Note (*) de MM. **Francis Doré** et **Joseph Goapper**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le Précambrien et le Cambrien représenté par des calcaires oolithiques et des calcaires à Algues silicifiés sont découverts sous la série ordovicienne du Mont Castre.

Au Mont Castre, une série monoclinale de formations ordoviciennes, allant du Grès armoricain au Grès de May, s'appuie sur la bordure nord du synclinal de Lessay; des failles l'interrompent, à l'Est comme à l'Ouest. Le Grès armoricain y forme une crête rectiligne, longue de 2,5 km et orientée Nord 100°, dans la partie occidentale de laquelle est implantée une carrière d'un intérêt exceptionnel, tant par sa longueur (400 m) que par la diversité des unités en présence.

1. La carrière du Mont Castre. — Le Grès armoricain, plongeant de 45° vers Nord 10° Est y repose sur un socle de nature très différente selon qu'il s'agisse des parties occidentale ou orientale de la carrière. Une faille transversale sépare ces deux zones affectant à la fois le socle et l'Arenig et se traduisant, dans ce dernier, par un rejet horizontal de 27 m.

a. Partie occidentale. — *L'Ordovicien inférieur* est représenté par 40 m de Grès armoricain, auxquels succèdent 12 m de quartzites et schistes noirs, le minerai de fer et la base des Schistes à Calymènes appartenant à l'Ordovicien moyen. Le Grès armoricain débute par un poudingue quartzeux avellanaire, de 3 à 4 dm d'épaisseur, passant très vite à un grès quartzeux grossier. Sa stratification est régulière que n'oblitèrent nullement deux systèmes de joints orientés Nord 50 et 110°.

Le *socle* du front de taille sud est formé de roches vertes, rarement stratifiées, mais plongeant alors de 75° vers Nord 20° à 40°, comportant, d'Ouest en Est, sur une centaine de mètres :

— des chloritoschistes à quartz écrasés, prolongés de halos séricíteux passant à un poudingue polygénique mylonitisé;
— des schistes verts, d'aspect cireux, fortement étirés;
— une mylonite verte, zébrée de filonnets limonitiques.

Ces roches ont en commun d'être extrêmement laminées, de se débiter en surfaces amygdaloïdes sub-verticales et d'être riches en chlorite et séricite. Elles sont incontestablement *antécambriennes.* Elles ne rappellent en rien les niveaux supérieurs du Briovérien, tels que M. Graindor [1] les a définis; tout au plus pourrait-on les ranger dans l'étage d'Erquy (X'). Elles présentent, par contre, certaines analogies avec les roches antébriovériennes décrites par cet auteur [2] dans le continent *sarnien* du Nord-Ouest du Cotentin; leur évolution tectonique et métamorphique nous

semble voisine, en particulier, de celle des roches de la baie de la Quervière, au Nord d'Eculleville.

b. Partie orientale. — Dans cette zone, le socle est occupé par des argilites dont le pendage nord n'est jamais inférieur à 70° et de direction Nord 95° à 120°, sauf au milieu et à l'extrémité est de la carrière où elles sont en contact mécanique avec le Grès armoricain et où elles s'orientent Nord 150°. Ces argilites grises ou bleu-vert, straticulées de lits silteux blancs ou d'horizons graveleux, contiennent des pistes et des terriers. Dans le pointement rocheux du milieu de la carrière, contigu à la faille transversale, nous avons découvert des *calcaires oolithiques* et des *calcaires à Algues silicifiés* et interstratifiés, sans conteste, à la base de la série argilitique.

Les bancs oolithiques sont peu épais, ne dépassant pas quelques décimètres, de teinte noire, mais quelquefois décolorés; les oolithes, assez bien calibrées et sphériques, ont une taille moyenne de 0,5 mm; leur structure concentrique et radiée est fréquemment conservée. Certains bancs silicifiés sont constitués par des colonies d'Algues « piégeantes » ou montrent des ondulations *colleniformes* traversées perpendiculairement par des filaments d'Algues.

Pour nous, ce calcaire silicifié est très probablement d'âge *cambrien*. Les autres niveaux oolithiques connus dans les terrains anciens de Normandie, tels ceux des Calcaires de la Meauffe et des calcaires viséens de Beaucoudrey (Nord-Est de Hyenville) n'offrent rien de commun avec celui du Mont Castre. Par contre, celui-ci présente des analogies frappantes avec les faciès semblables du Cambrien : oolithes assez bien calibrées avec quartz détritique comme dans tous les horizons oolithiques du Cambrien de Normandie, Algues d'une morphologie que l'un de nous (F. D.) a observée dans le Cambrien de la Zone bocaine et des Moitiers d'Allonne; enfin, une silicification secondaire identique a été décrite récemment par le même auteur dans les calcaires oolithiques cambriens de cette dernière localité ([3]).

Les faits qui ressortent de l'examen de cette carrière ne laissent pas d'être étonnants. Dans la partie ouest, rien ne s'oppose à ce que l'on considère que le Grès armoricain repose normalement, par l'intermédiaire d'un poudingue de base transgressif sur un socle appartenent à un étage, de toute façon, très ancien du Précambrien normand. Dans la partie est, malheureusement sèparée de la première par une zone oculte de 90 m, le Grès armoricain est en contact « mécanisé » avec un socle auquel nous attribuons, cette fois, un âge cambrien. La présence de ce Cambrien implique qu'il soit discordant sur l'Antécambrien, sinon dans la carrière, du moins, dans le voisinage immédiat. Cette *discordance* existe à 500 m au Sud-Ouest, au lieu-dit Fontenay.

2. Lieu-dit fontenay. — Au Sud de cette ferme, en effet, la crête boisée est dûe à la présence d'un *poudingue* pourpré ou verdâtre autrefois exploité dans une carrière (321 × 182,9) ([4]). La taille des galets est de plusieurs cm. L'origine précambrienne des roches qui les constituent est

certaine; fait important, les phtanites ne figurent pas dans leur inventaire. Certains galets sont de même nature que le *socle* qui affleure dans le ruisseau, à l'Oest de la ferme (320,62 × 182,9) et dans la série occidentale des captages de la ville de La-Haye-du-Puits, sous forme d'une roche gneissique à structure cataclastique, riche en quartz, albite séricitisée et chlorite intersticielle. Nous avons retrouvé ce poudingue vers l'Est, où il apparait près du captage du hameau de La Ville, puis dans un chemin, à 500 m au Nord de la Hauventerie. Il forme donc une bande, d'orientation générale Nord 110° et plongeant sous la crête de Grès armoricain. Entre ces deux unités, poudingue pourpré et Grès armoricain, existent des argilites bleu-vert, celles-là mêmes que nous avons rapportées au Cambrien dans la carrière décrite ci-dessus. Aussi considérons-nous également que le poudingue de Fontenay est le *poudingue de base du Cambrien régional.*

CONCLUSIONS. — Ces faits ne s'ordonnent pas en un schéma simple. Parmi les hypothèses possibles, nous ne retiendrons ici que les deux suivantes :

1° existence d'une double discordance; celle du Cambrien sur le socle antécambrien, visible à Fontenay, mais masquée ou tectoniquement disparue dans la carrière du Mont Castre; celle enfin du Grès armoricain qui parait, dans cette dernière, reposer transgressivement sur le socle précambrien;

2° charriage de l'Ordovicien du Mont Castre sur un socle mixte, antécambrien et cambrien. L'examen du contact ne nous convainc pas de cette hypothèse qui expliquerait bien des faits.

Quoiqu'il en soit, la mise en évidence du Précambrien et l'authentification du Cambrien modifient la cartographie de la région. L'importance du premier a été totalement méconnue sur le pourtour du synclinal de Lessay; nous l'avons observé également près du presbytère d'Angoville, des lieux-dits Le Sac et Poirier avec une direction qui le relie à celui du flanc est de la baie de St-Brieuc. Ajouté à cela, l'existence de la tillite et des turbidites au Nord-Ouest de Périers montre que le bassin de Lessay est implanté sur le flanc nord d'un synclinorium briovérien.

Enfin, on voit l'incidence possible de la présence du Cambrien sur le redoutable problème de l'âge des Schistes de le Feuillie.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) M. GRAINDOR, *Mém. Serv. Carte Géol. Fr.*, 1957, 211 pages.

(2) M. GRAINDOR, *Bull. Soc. linn. Normandie*, 1960, p. 44.

(3) F. DORÉ, *C. R. somm. Soc. Fr.*, 1957, (6), p. 108.

(4) Coordonnées Lambert.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

GÉOLOGIE. — *Sur un nouveau gisement d'argile noire cénomanienne dans le marais de Monts (Vendée) et sa signification paléogéographique.* Note de Mlle **Suzanne Durand**, Mme **François Ters** et M. **Fernand Verger**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La découverte d'un gisement d'argile noire, renfermant des spores et des pollens cénomaniens à Pont-Bâti (4 km à l'Ouest de Challans), confirme l'ancienneté de cette dépression, antérieure au Cénomanien; celle du Marais de Bourgneuf est antétérieure au Paléocène. D'autres dépressions, voisines du littoral, en Loire-Atlantique et en Vendée, sont au plus tard éocènes; les mouvements tectoniques qui ont déterminé la morphologie actuelle de ce secteur datent du Secondaire et du début du Tertiaire.

Au Pont-Bâti, à 4 km à l'Ouest de Challans, un sondage effectué en 1958 a permis d'observer la coupe suivante, sur la rive droite de l'étier de Sallertaine (1) :

Surface du sol : o m.

o	à	— 1,5 m	: Bri flandrien avec pollens;
— 1,5	à	— 1,8	: Bri sans pollens;
— 1,8	à	— 2	: Gravier;
— 2	à	— 2,5	: Galets de quartz et sable;
— 2,5	à	— 5	: Sable grossier;
— 5	à	— 5,4	: Gravier;
— 5,4	à	— 5,65	: Argile jaune plastique;
— 5,65	à	— 8	: Argile noire, avec couches de sable fin intercalées;
— 8	à	— 9	: Sable fin de plus en plus abondant;
— 9	à	— 12,25	: Gravier;
— 12,25	à	— 16	: Micaschiste très altéré.

Les échantillons prélevés à divers niveaux entre 5,65 et 8 m, ont livré le même assemblage de spores et pollens remarquable par l'abondance des formes rapportées aux Gleichéniacées et Schizéacées. Les espèces les plus caractéristiques sont : *Gleichenia triplex* Bolk.; *Gl. umbonata* Bolk.; *Gl. Angulata* Bolk.; *Appendicisporites tricuspidatus* Weyl. et Greif.; *Ap.* cf. *tricornitatus* Weyl. et Greif.; *Appendicisporites* sp. déjà signalé à Challans (4) et retrouvé dans le Cénomanien de Saint-Paulet. Les grains de pollens sont rares, il faut noter la présence de quelques représentants du type *Normapolles* Pflug, 1953. L'association végétale est identique à celle découverte dans les argiles de Challans (4) et rapprochée des flores cénomaniennes de Saint-Paulet (Gard), d'Europe centrale et d'U. R. S. S.

L'étude micropaléontologique établit l'âge cénomanien des argiles rencontrées vers la base du sondage; or, ce gisement est situé au pied du

relief de faille de Saint-Urbain-Challans, qui est subparallèle à d'autres accidents de même orientation NW-SE : talus de la Pointe-Saint-Gildas à la forêt de Machecoul, failles méridionales des noyaux cristallins de Noirmoutier et d'Yeu ([2]); tous ces accidents étaient jusqu'ici considérés comme post-éocènes ([3]). D'autres gisements de même nature sont déjà connus sur la marge orientale du marais de Monts dont le socle cristallin est tapissé par des argiles noires à spores et pollens cénomaniens ([4]) que recouvrent des sables jaunes et des cailloutis (les Jariettes, Challans, Bois-Fossé, Montravail, la Garcillère en Commequiers), alors que sur les coteaux qui entourent la dépression, sables et cailloutis reposent directement sur le socle, sans être aucunement décalés par rapport aux précédents : *les argiles noires ne se sont déposées que dans la dépression*, dans un marécage aux eaux noires qui fut envahi par la mer cénomanienne; puis les bordures elles-mêmes furent submergées. L'actuelle dépression du marais de Monts a donc une origine plus lointaine qu'on ne le pensait jusqu'ici; de genèse essentiellement tectonique, elle a été approfondie par l'érosion fluviale : les vallées précénomaniennes du Ligneron et de la Vie y aboutissaient, leur confluence se trouvant vraisemblablement un peu au large de la côte actuelle ([5]).

L'âge reculé de la dépression du marais de Bourgneuf a déjà été établi ([6]) : les argiles noires de l'Anse-Rouge, à Noirmoutier, et celles de la Sennetière apportent la preuve qu'une zone basse et marécageuse s'étendait déjà, au Paléocène, entre Noirmoutier et le relief de faille allant de la Pointe-Saint-Gildas à Bourgneuf. Les failles encadrant le noyau cristallin de Noirmoutier sont antérieures au Paléocène. Si des accidents de très faible ampleur affectent le Lutétien du Marais breton, c'est cependant à des mouvements plus anciens et plus importants que cette dépression doit son existence : héritée du Crétacé moyen, cette entité paléogéographique s'est conservée jusqu'à nos jours, grâce à sa longue fossilisation sous le Cénomanien et l'Éocène.

Ces observations ne prennent toute leur portée que dans la perspective plus vaste de la tectonique posthume de la bordure sud-est du Massif armoricain : des dépôts lutétiens subsistent sur le fond ou sur les bords de nombreuses dépressions prélutétiennes : dans la Grande-Brière, dans la vallée de la Loire au pied du Sillon de Bretagne, dans le bassin de Campbon (où la subsidence s'est poursuivie pendant le Lutétien), dans le bassin d'Arthon-Cheméré ([7]), dans la cuvette de Grand-Lieu, tapissée d'Écoène. Bien que leur amplitude verticale dépasse rarement quelques dizaines de mètres, ces accidents tectoniques : failles et blocs dénivelés, jouent un rôle déterminant dans la morphologie de la région côtière et en fondent l'ancienneté. Il est possible que la formation de ces dépressions littorales soit échelonnée dans le temps, entre le Crétacé moyen et le Lutétien supérieur, mais aucun mouvement plus tardif de quelque importance n'a pu y être décelé.

(1) Sondage effectué par F. Verger.
(2) M. TERS, *Thèse*, 1961, p. 452.
(3) J. M. BOURDEAU, *Ann. Géogr.*, L, n° 282, 1941, p. 81-93.
(4) S. DURAND et M. TERS, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 684.
(5) M. TERS, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 128.
(6) S. DURAND, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2629; *Bull. Soc. géol. Min. Bretagne*, n. s., fasc. 1, 1957, p. 69-94.
(7) S. DURAND, *Mém. Soc. Géol. Min. Bretagne*, 12, 1960, p. 48-54.

(*Laboratoire de l'Institut de Géologie de Rennes,*
Laboratoire de l'Institut de Géographie de Paris
et *Laboratoire de l'École Normale Supérieure de Fontenay-aux-Roses.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Premières observations sur l'infrastructure et sur l'évolution des cellules des jeunes ébauches foliaires embryonnaires du* Tropæolum majus *L. Cytologie de l'hydratation germinative et des premières étapes de la germination.* Note (*) de Mme **Arlette Nougarède**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au cours de l'hydratation qui précède la germination, le hyaloplasme s'enrichit rapidement en grains ribonucléoprotéiques, tandis que les plastes et les mitochondries reprennent leurs aspects caractéristiques. La digestion, plus tardive, des grains d'aleurone est accompagnée par la mise en place d'un appareil vacuolaire particulier, né des espaces ergastoplasmiques.

Nous avons précédemment décrit l'évolution infrastructurale des cellules des jeunes ébauches foliaires du *Tropaeolum majus* ([1]), lors de la déshydratation qui accompagne la maturation de la graine. La fixation et l'inclusion des cellules contenues dans la graine mûre s'étant jusqu'ici avérée impossible, nous avons poursuivi l'étude des grains d'aleurone en microscopie photonique, tout d'abord, sur des graines mûres ayant subi 10 h d'imbibition.

Après fixation au mélange de Regaud et coloration des sections à l'érythrosine (*fig.* 1) la substance vacuolaire fondamentale, *sf*, se colore en rose, tandis que les globoïdes *g* demeurent jaunâtres et fortement réfringeants. Après fixation au formol à 30 % et coloration au bleu de Unna, la substance protéique se colore en bleu très pâle et les globoïdes en rose. Le rouge neutre, utilisé vitalement, est fortement absorbé par la substance fondamentale qui révèle ainsi, une nouvelle fois, sa nature vacuolaire.

La digestion des grains d'aleurone est parfois assez avancée dès 16 h d'hydratation germinative. Après fixation osmique, la membrane vacuolaire entourante ou tonoplaste est alors facilement identifiable au microscope électronique (*fig.* 2, *to*). Dans le hyaloplasme, les profils des vésicules osmiophiles, *vo*, précédemment décrites sont toujours reconnaissables. Quelques mitochondries spécialement pauvres en crêtes, parfois déformées, sont aussi discernables (*fig.* 3, *m*). Peu après, des groupes de mitochondries et de proplastes (*fig.* 4 et 5, *m* et *p*) se dessinent plus nettement, tandis que s'affirme l'activité de leur double membrane entourante dont la couche interne édifie des crêtes (*fig.* 4 et 5, flèches). De très nombreux profils sont encore irréguliers. Des ribosomes s'individualisent au niveau des espaces compris entre les anciennes vésicules qui s'éclaircissent et dont les bords s'estompent au fur et à mesure que le hyaloplasme s'enrichit en grains ribonucléoprotéiques (*fig.* 4, 5 et 6). Ces faits sont en accord avec

la forte augmentation de la pyroninophilie cytoplasmique après la 30e heure d'hydratation, juste avant la reprise des divisions cellulaires. A ce stade, des vésicules, *vo*, persistent encore autour des grains d'aleurone en cours de digestion.

Plus tard, tandis que la densité cytoplasmique s'accroît, l'ensemble des structures cytologiques habituelles est de mieux en mieux reconnaissable. Les grains d'aleurone où la digestion vient de s'achever sont alors bordés par une paroi dense portant vers l'intérieur des précipités irréguliers (*fig.* 7, *ga*).

Après 50 h d'hydratation germinative, des enroulements d'ergastoplasme, irrégulièrement granuleux (*fig.* 8) organisent des formations concentriques particulières que séparent entre elles des travées cytoplasmiques de 1000 à 1200 Å d'épaisseur. Ces formations se développent parfois isolément dans le cytoplasme (*fig.* 8) ou s'enroulent autour des grains d'aleurone en cours de digestion (*fig.* 9, *ga* et *er*). Ces enroulements ergastoplasmiques édifient rapidement (*fig.* 10) un appareil vacuolaire complexe par écartement de leurs doubles membranes en espaces ergastoplasmiques *eer* et par séparation en éléments distincts des travées cytoplasmiques primitives.

Ainsi, au cours de l'hydratation germinative, les vacuoles protéiques où la digestion est lente, sont rapidement accompagnées de vacuoles de grande taille, mises en place à partir du réticulum endoplasmique par des

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 2 à 10. — Fixation au tétroxyde d'osmium;
coupes colorées au permanganate de potassium.

Fig. 11. — Fixation au permanganate de potassium.

Fig. 1. — Microphotographie de cellules de jeunes ébauches foliaires après 10 h d'hydratation germinative. Fixation au mélange Regaud et coloration à l'érythrosine. Grains d'aleurone *ga* reconnaissables à leur substance fondamentale, *sf*, colorée par l'érythrosine et à leur globoïde, *g* très réfringeant. (Objectif à immersion $\times 95$; $G \times 1380$.)

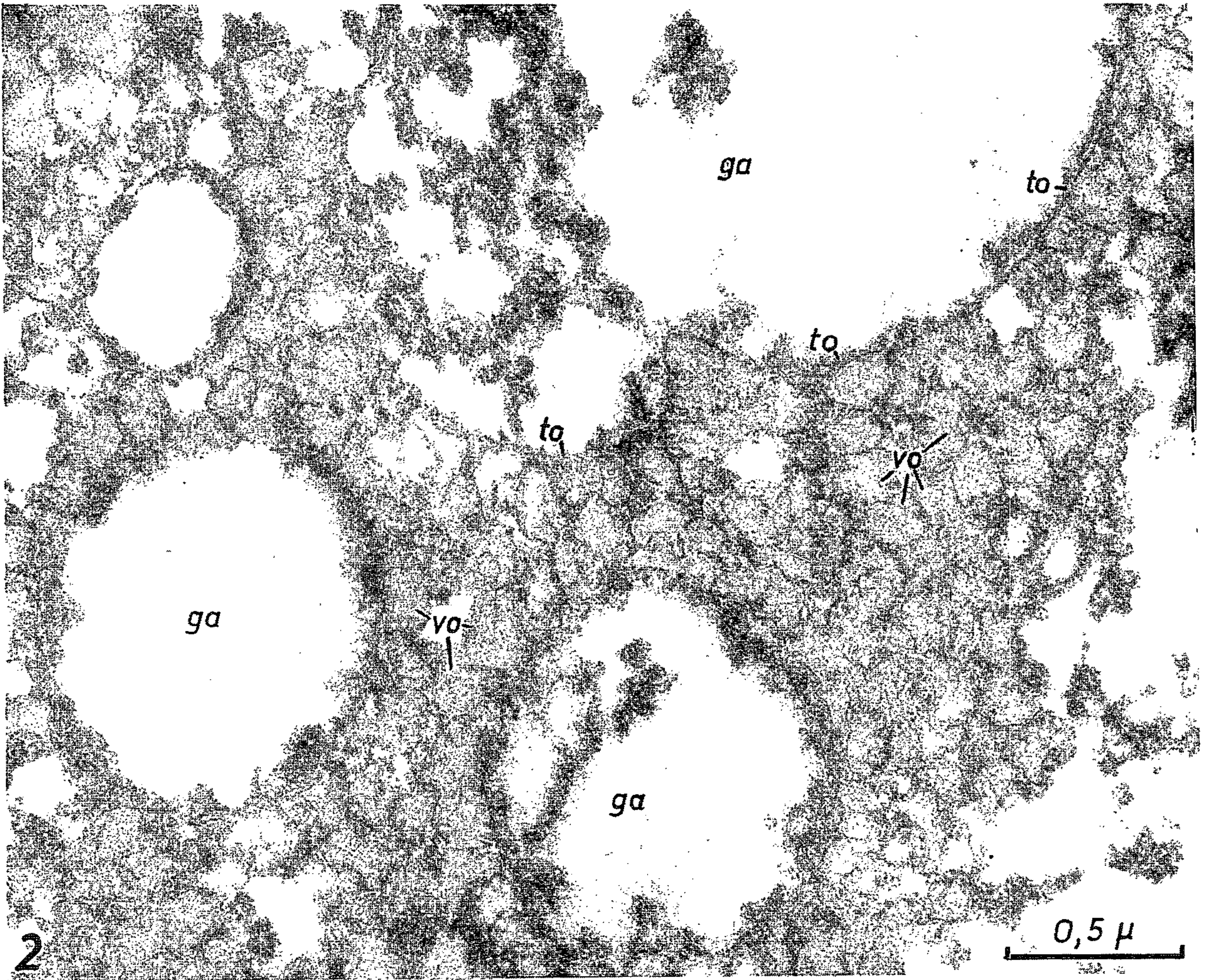
Fig. 2. — Aire cytoplasmique après 16 h d'hydratation germinative. Grains d'aleurone, *ga*, en cours de digestion entourés par le tonoplaste, *to*, très osmiophile. *vo*, vésicules osmiophiles abondantes entre les grains d'aleurone. ($G \times 46\,750$.)

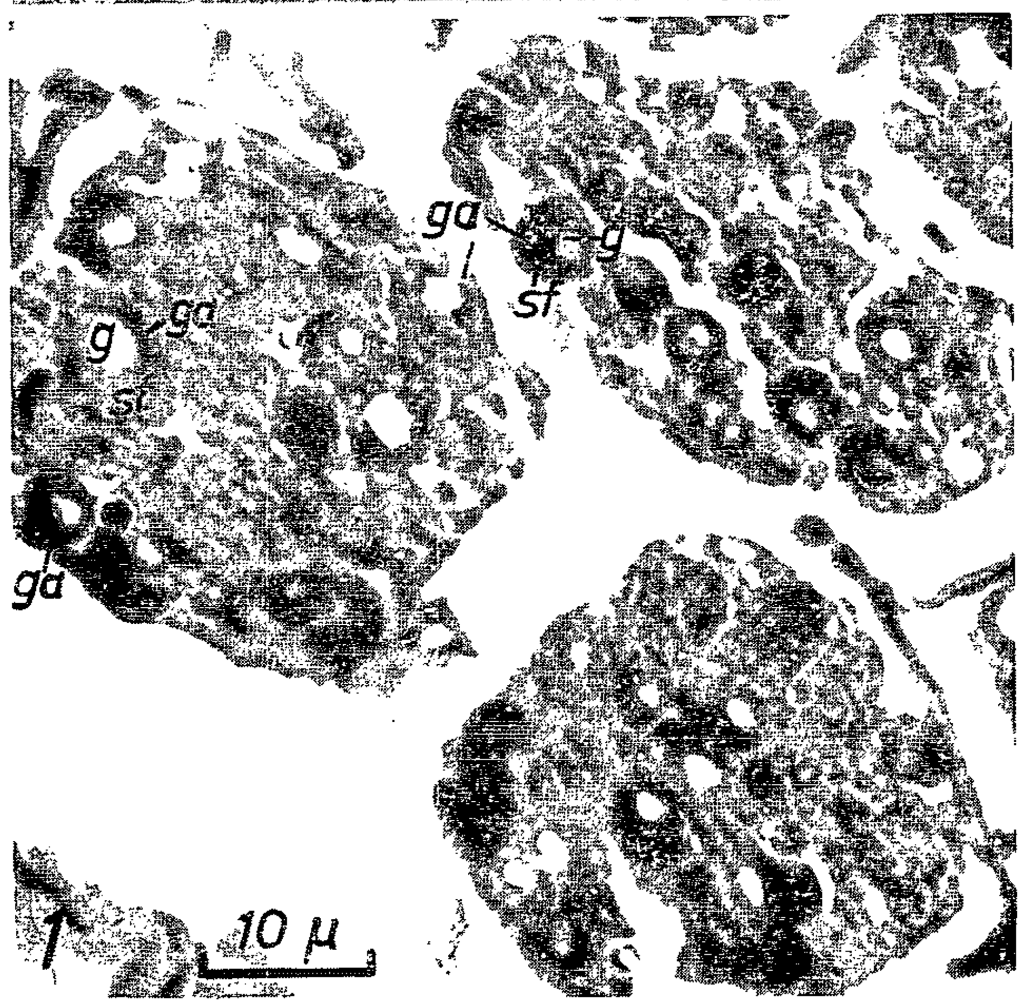
Fig. 3. — 16 h d'hydratation germinative. Aire cytoplasmique montrant trois mitochondries très peu structurées, entourées par une membrane double. ($G \times 46\,750$.)

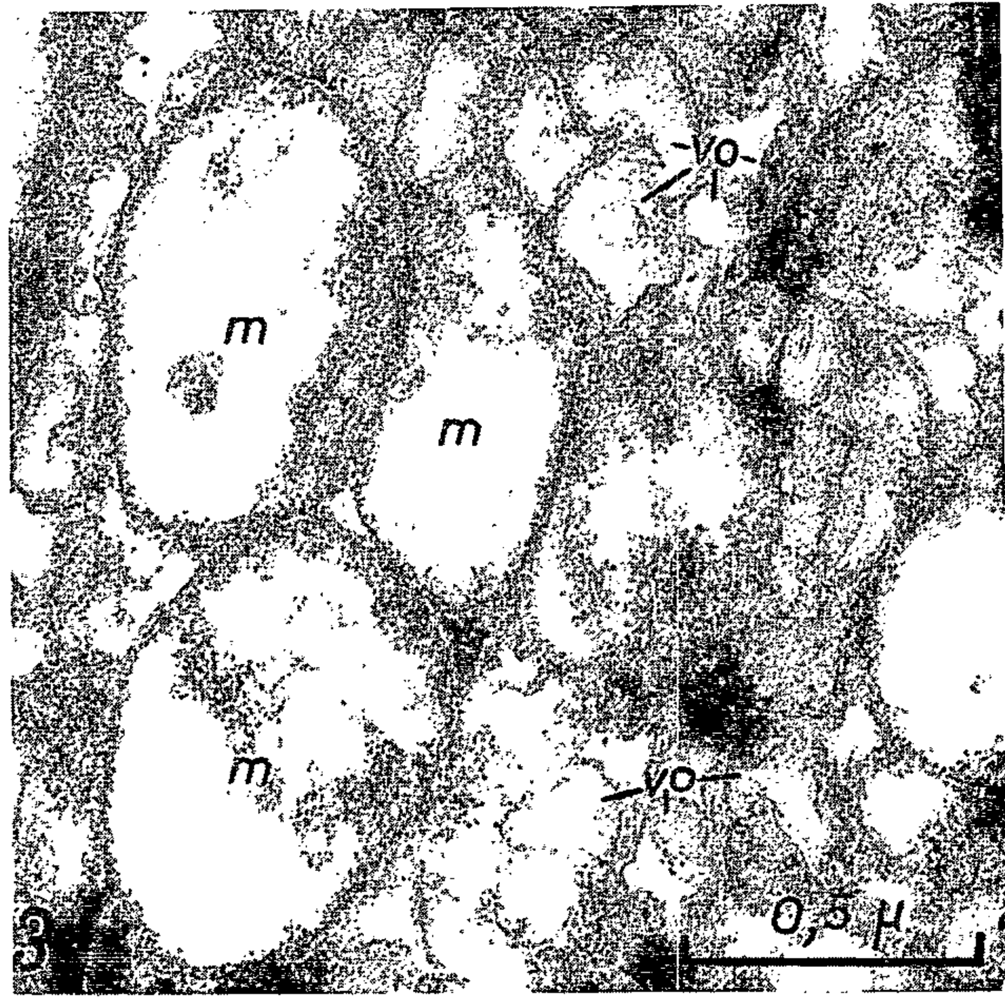
Fig. 4 et 5. — Groupe de mitochondries *m* et de proplastes *p* nettement individualisés après 30 h d'hydratation. Noter l'activité de la membrane entourante dont la couche interne édifie des crêtes aux lieux marqués par des flèches. Des grains ribonucléoprotéiques (ou ribosomes) apparaissent autour des anciennes vésicules osmiophiles (*voir* flèches). (Fig. 4 : $G \times 43\,750$; Fig. 5 : $G \times 30\,000$.)

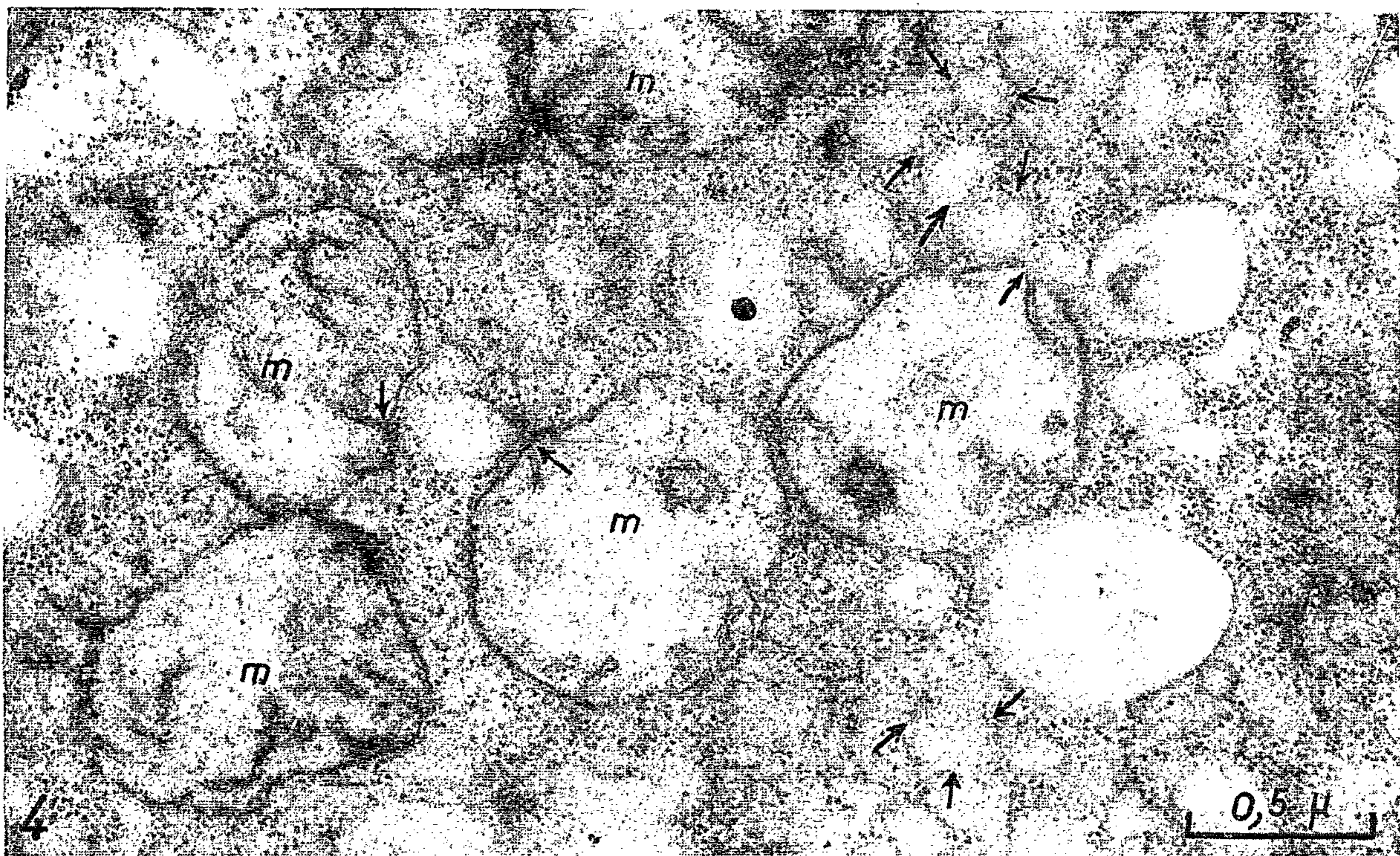
Fig. 6. — Aire cytoplasmique témoignant d'un enrichissement particulier en ribosomes après la 30e heure d'hydratation. ($G \times 30\,000$.)

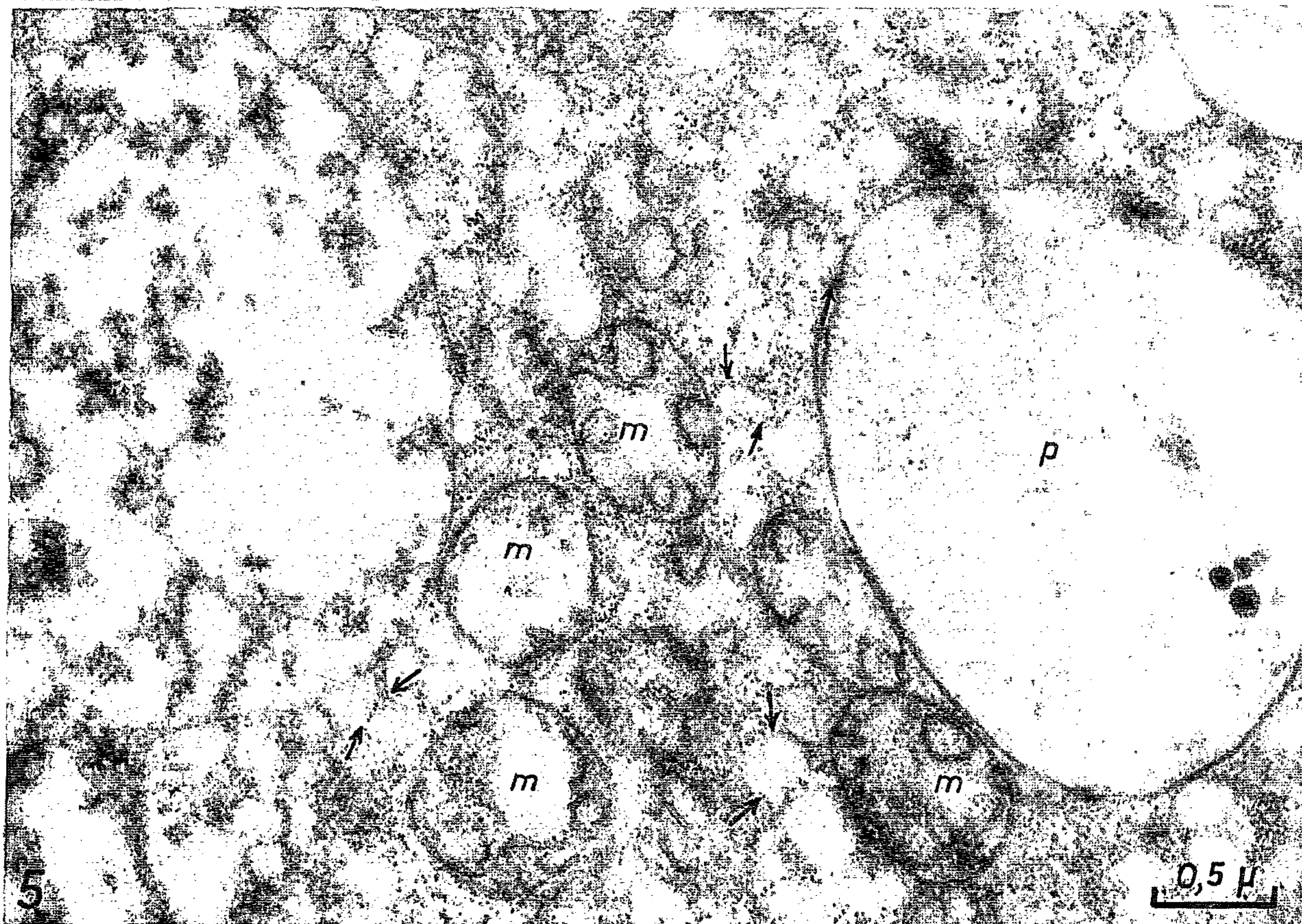
Fig. 7. — Aspect cytologique après 40 h d'hydratation. Cytoplasme dense et grains d'aleurone, *ga*, en cours de digestion. *m*, mitochondries (*voir* texte). ($G \times 21\,250$.)

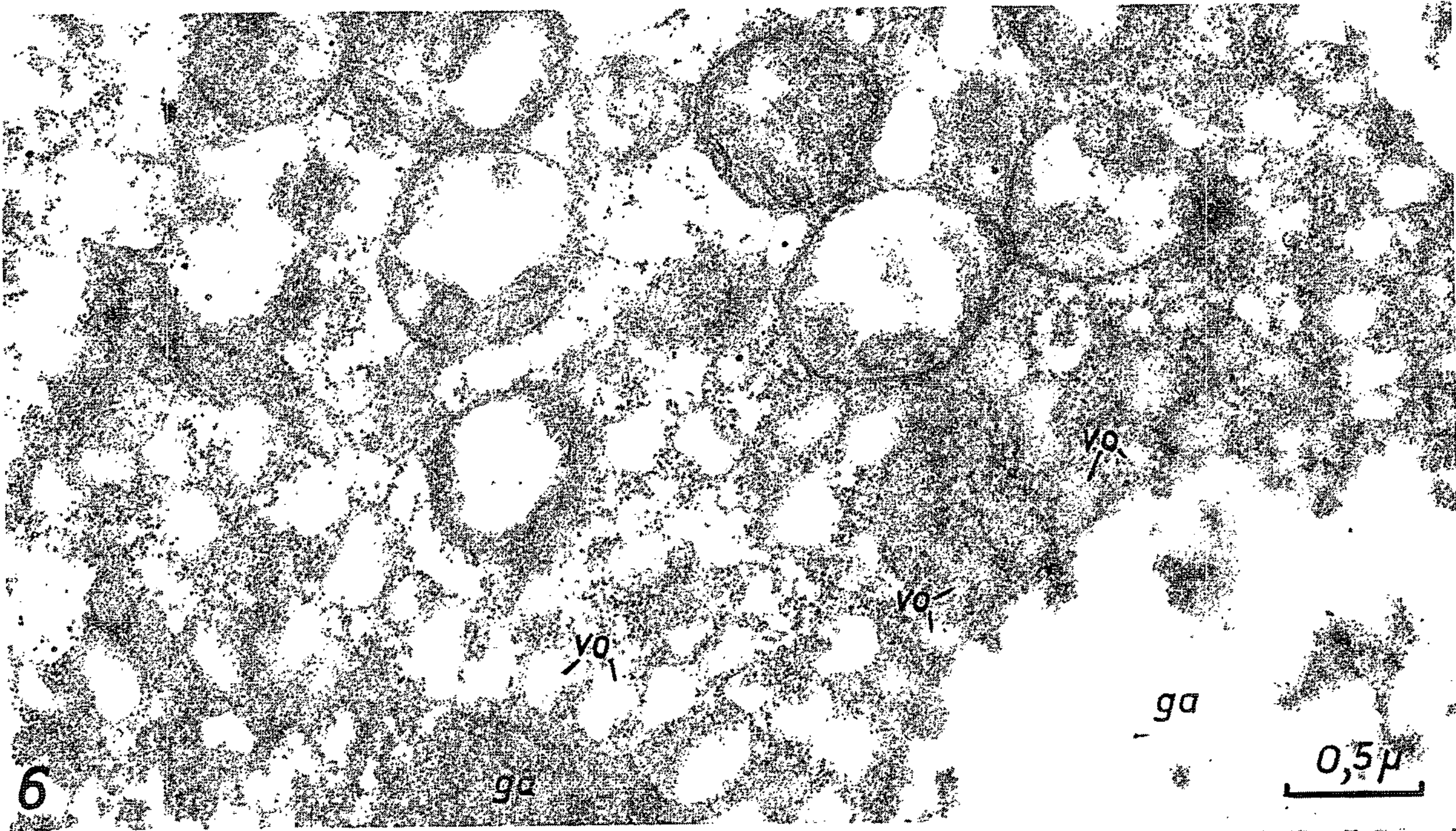

ga
to
to
to
vo
ga
vo
ga
2
0,5 μ


ga
g
g
ga
g
st
sf
ga
10 μ

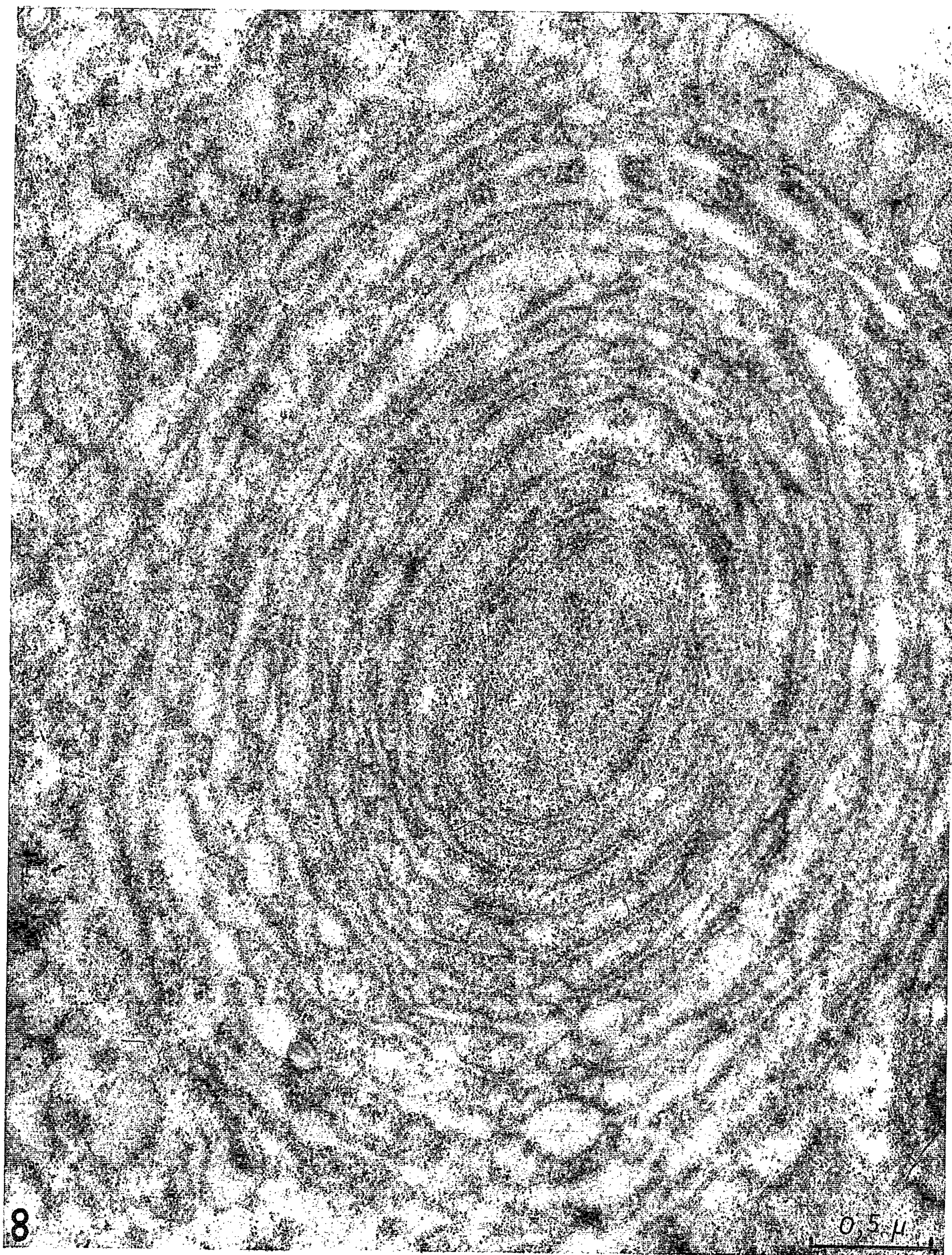

vo
m
m
m
vo
3
0,5 μ


m
m
m
m
m
4
0,5 μ


m
m
p
m
m
5
0,5 μ


vo
vo
vo
ga
ga
0,5 µ
6


ga
ga
ga
m
m
ga
ga
ga
m
m
m
1 µ
7


8
0.5 μ


ga
er
er
er
ga
er
er
9
0,5 μ


eer
eer
eer
eer
mp
10
0,5 μ

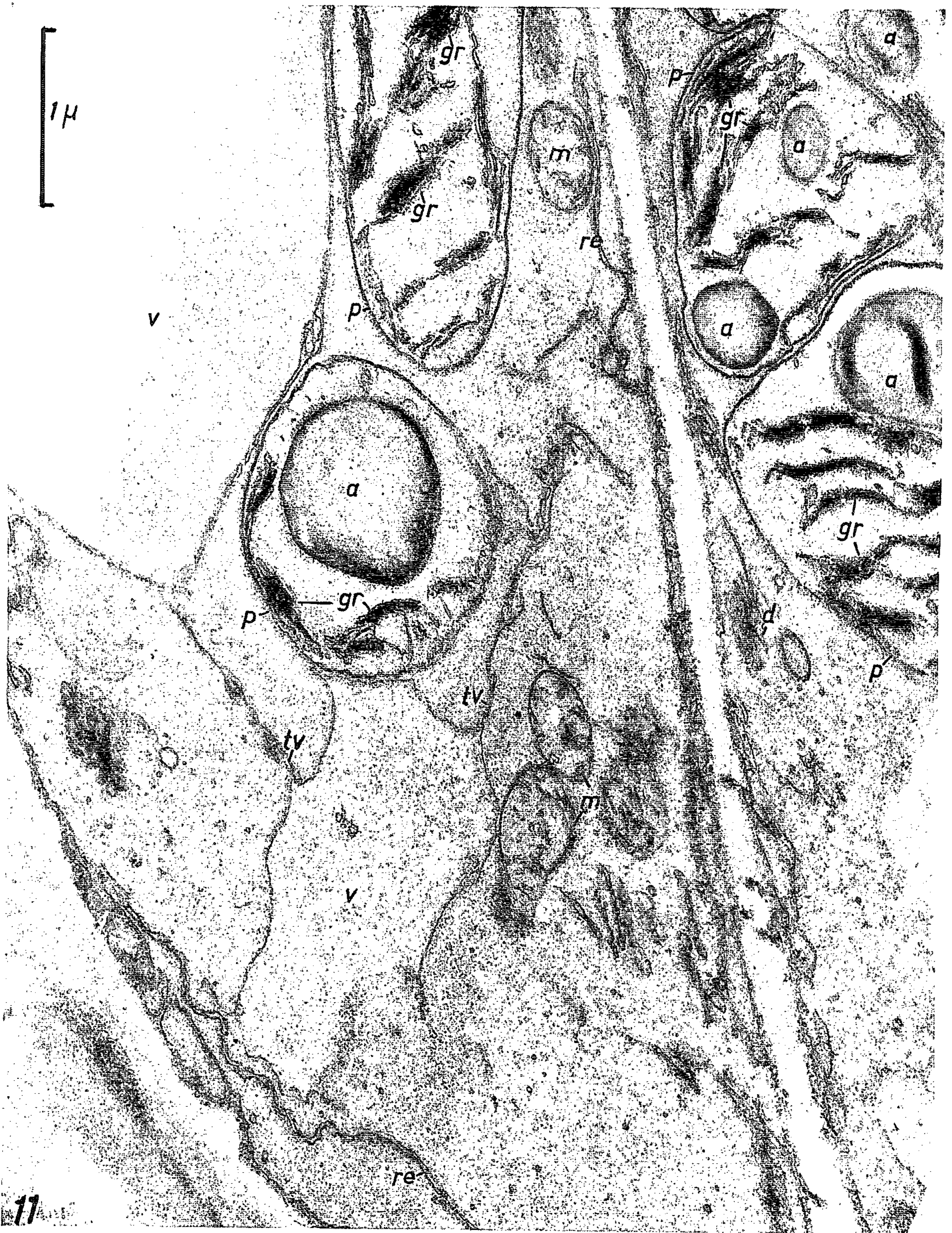

1 μ
gr
gr
p
m
re
p
gr
a
a
a
a
v
a
gr
p
gr
d
p
tv
tv
m
v
re
11

Fig. 8. — Aire cytoplasmique après 50 h d'hydratation montrant du réticulum endoplasmique organisé en formations concentriques ménageant entre les lamelles ergastoplasmiques des aires cytoplasmiques de 1200 Å de diamètre. (G × 41 250.)

Fig. 9. — Grains d'aleurone *ga* en cours de digestion entourés par des formations ergastoplasmiques concentriques. (G × 41 250.)

Fig. 10. — Évolution des enroulements ergastoplasmiques; gonflement des espaces compris entre les membranes doubles et scissions des travées cytoplasmiques en formations successives. *mp*, membrane pectocellulosique; noter l'abondance des grains ribonucléoprotéiques du hyaloplasme. (G × 41 250.)

Fig. 11. — Cellules d'une jeune ébauche foliaire en cours de verdissement 7 jours après le début de l'imbibition. Fixation au permanganate de potassium. Plastes, *p*, ayant différencié des granums *gr* et de l'amidon *a*. *m*, mitochondries; *re*, réticulum endoplasmique; *v*, vacuole munie de prolongements effilés et aplatis rappelant les profils ergastoplasmiques. (G × 30 000.)

processus particuliers. La reprise des divisions cellulaires au niveau des jeunes ébauches foliaires amène une recrudescence de l'état dédifférencié. Dans les très jeunes germinations, les plastes, d'abord amylifères (*fig.* 11, *p*) se lamellisent rapidement et différencient des granums (*fig.* 11, *gr*) dans leur substance fondamentale. Après la digestion complète des vacuoles protéiques, dans les cellules jeunes en cours de division, la dualité de l'appareil vacuolaire précédemment mise en évidence n'est plus discernable, mais des vacuoles (*fig.* 11, *v*) prolongées en leurs angles par des travées, *tv*, de membranes doubles et accolées suggèrent une nouvelle fois le rôle de membranes plasmiques analogues à celles du réticulum endoplasmique dans l'origine de la phase vacuolaire.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1335.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, Paris*, 5e.)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Particularités histologiques et microchimiques de la tige et de la feuille du* Monimia; *adaptations de ces organes au xérophytisme.* Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

Le genre *Monimia* se distingue des autres Monimiacées par la coexistence, dans la tige et dans la feuille, de cellules à huile essentielle et de cellules à mucilage pectosique associé à des composés tanniques. L'étude structurale du limbe foliaire révèle un degré de xérophytisme accentué.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons examiné la structure du bois secondaire de la tige, chez le *Monimia*, dans ses rapports avec la phylogénie. Le présent travail est consacré à l'étude des localisations microchimiques des éléments sécréteurs dans la tige et la feuille de ce même genre. Nous envisagerons aussi le degré de xérophytisme qui se manifeste dans ces organes.

Au cours de son étude sur le Boldo, Verne ([2]) mettait en évidence dans le mésophylle du *Peumus Boldus* Mol., la présence de nombreuses cellules à huile essentielle; il en observait aussi dans la zone corticale ainsi que dans la moelle de la tige chez cet arbuste indigène sur les montagnes du Chili (région de Santiago).

Hobein ([3]) signalait l'existence de cellules à huile essentielle dans l'hypoderme du limbe chez le *Monimia*, puis dans le chlorenchyme de l'*Hedycarya arborea* Forst., de l'*H. dentata* Forst. et de l'*H. australasica* DC.

Métay ([4]) indiquait la localisation de semblables éléments sécréteurs dans la tige et dans la feuille de l'*Hedycarya caledonica* Guill., l'*H. rivularis* Guill., du *Tambourissa Thouvenoti* Dang., du *Schrameckia madagascariensis* Dang. et du *Canaca Vieillardi* Guill.

Money, Bailey et Swamy ([5]) signalaient la coexistence de cellules à huile essentielle et de cellules à mucilage chez le *Trimenia* et le *Piptocalyx*, genres séparés des Monimiacées pour constituer désormais les représentants de la famille des Triméniacées. Ils mentionnaient l'absence de cellules à mucilage et la présence de cellules à huile essentielle chez les divers genres classés dans les quatre sous-familles des Monimiacées : Hortonioïdées, Athérospermoïdées, Monimioïdées et Siparunoïdées.

La section transversale de la tige du *Monimia ovalifolia* Thou. révèle l'existence de nombreuses cellules à huile essentielle dans la zone externe de l'écorce; elles se montrent beaucoup plus rares dans la région corticale interne, en dedans du périderme. Ces éléments sécréteurs, de 28 à 36 μ, affectent une forme globuleuse ou ovoïde.

D'autre part, un contenu jaune brunâtre se fait remarquer à l'intérieur de très nombreux éléments de la zone corticale interne, du liber, du parenchyme ligneux primaire et dans quelques cellules de la moelle. La cavité de certains constituants des rayons médullaires du bois secondaire renferme un produit analogue. Dans toutes ces régions, ce contenu se colore en violet foncé par l'hématoxyline Delafield, réaction des mucilages pectosiques, et en noir par une solution de perchlorure de fer au 1/10, réaction des composés tanniques. La teinte orange persistante qui apparaît sous l'influence de l'hypochlorite de soude, nous permet de croire que ces composés tanniques sont formés surtout d'acide ellagique; d'après Braemer ([6]), cette coloration est la réaction distinctive de ce tannoïde.

Les examens microchimiques des coupes de tiges du *Monimia rotundifolia* Thou. et du *M. citrina* Tul. nous révèlent aussi, dans ces mêmes régions, l'existence de nombreux éléments mucilagineux et tannifères.

Avant de nous occuper des localisations microchimiques dans la feuille du *Monimia ovalifolia*, nous décrirons la structure de cet organe.

Pétiole. — Le pétiole de cette espèce, très court, présente une section transversale à peu près semi-circulaire avec une face supérieure légèrement canaliculée. Des faisceaux de poils tecteurs, semblables à ceux de la tige, se montrent assez clairsemés sur tout le pourtour.

La zone corticale se compose d'éléments parenchymateux à membrane mince et cellusosique souvent plissée. Par places, on remarque quelques rares cellules scléreuses isolées, dont le diamètre peut atteindre 140 μ, à paroi parfois épaisse de 36 μ, parcourue par des canalicules ramifiés.

La méristèle comprend deux grands faisceaux : l'inférieur fortement arqué, largement ouvert en haut, le supérieur à faible concavité tournée en dessus. Le liber du faisceau inférieur est pourvu de fibres péricycliques en amas irréguliers et discontinus; quelques fibres isolées se trouvent accolées au liber du faisceau supérieur. Ces deux arcs libéroligneux se touchent par leurs bords, limitant une zone médullaire centrale partiellement sclérifiée.

Limbe foliaire. — Les faisceaux de poils tecteurs, rares à la face supérieure, forment un abondant trichome à la face inférieure. Le nombre de poils d'un même faisceau varie de 12 à 18; ils s'unissent à leur base en un pied qui s'enfonce dans le mésophylle; leur paroi est épaisse et sclérifiée. A leur sortie du tissu foliaire, les poils de chaque faisceau se séparent et divergent en formant une ample rosette dont le diamètre peut atteindre 300 μ.

Les tiges et les feuilles du *Peumus Boldus* possèdent de semblables faisceaux de poils tecteurs, mais ici, ils se trouvent distribués sur les deux faces du limbe.

Les stomates, absents à la face supérieure de la feuille du *Monimia ovalifolia*, se montrent très nombreux à la face inférieure. L'épiderme supérieur se compose de petits éléments aplatis munis d'une mince cuticule. Il est renforcé d'un hypoderme de trois rangées de cellules; les constituants de l'assise interne, plus volumineux, ont leur paroi imprégnée de lignine; ils s'allongent souvent dans le sens tangentiel, mesurant jusqu'à 50 × 110 μ.

Cet hypoderme recouvre une rangée très dense d'éléments palissadiques d'une hauteur de 70 μ sur 12 à 15 μ de largeur. Le reste du mésophylle se compose d'un tissu lacuneux chlorophyllien.

Tout ce chlorenchyme est parcouru par de nombreux faisceaux vasculaires entourés, chacun, d'une gaine de trachéides aquifères.

Aux extrémités du limbe, l'hypoderme se prolonge par une plage de cellules ovoïdes incolores, laquelle suit chacun des bords de la feuille.

Au niveau de la nervure médiane, on remarque l'interruption de l'hypoderme ainsi que du chlorenchyme palissadique. La zone corticale reste parenchymateuse, sauf dans la région la plus interne où quelques éléments sclérifient leur paroi. La méristèle comprend deux grands faisceaux qui se touchent par leurs bords et sont entourés d'un manchon continu de fibres scléreuses péricycliques; ils limitent un tissu médullaire central entièrement lignifié.

Localisations microchimiques. — La zone corticale externe du pétiole renferme de nombreuses cellules à huile essentielle, ordinairement globuleuses, mesurant de 40 à 55 μ; parfois elles affectent une forme elliptique, atteignant alors jusqu'à 70 μ de plus grand diamètre. Ces éléments sécréteurs sont plus rares dans la profondeur de cette même zone.

Des cellules à mucilage pectosique associé à des composés tanniques se montrent abondamment distribuées dans toute la région corticale du pétiole, ainsi que dans le liber et le parenchyme ligneux des deux faisceaux conducteurs.

En examinant le limbe foliaire, nous remarquons l'existence de cellules à huile essentielle dans l'assise la plus interne de l'hypoderme, puis à l'intérieur des plages de tissu incolore qui parcourent chacun des bords de la feuille. D'autre part, le mésophylle lacuneux possède de nombreux éléments mucilagineux et tanniques.

Au niveau de la nervure centrale, les réactions microchimiques nous révèlent des localisations de cellules à huile essentielle et à complexe mucilage-tanin semblables à celles qui s'observent dans le pétiole; cependant ici, dans la région corticale, les éléments mucilagineux se montrent plus clairsemés.

Conclusions. — Le *Monimia* se distingue des autres genres de Monimiacées par *la coexistence, dans la tige et dans la feuille, de cellules à huile essentielle et de cellules à mucilage pectosique associé à des composés tanniques.*

Le caractère xérophile le plus accentué que présentent la tige et la feuille du *Monimia* consiste dans la grande fréquence des rosettes de poils tecteurs à paroi épaisse et lignifiée. On peut y joindre l'abondance du mucilage et des composés tanniques à l'intérieur de ces organes.

De plus, le xérophytisme se manifeste, dans le limbe foliaire, par l'hypoderme constitué de trois assises d'éléments à membrane lignifiée dans la rangée interne, la hauteur accentuée des cellules palissadiques, puis la gaine de trachéides aquifères qui entoure les nervures secondaires.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 225.
(2) Cl. Verne, *Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1874.
(3) M. Hobein, *Engler's Bot. Jahrb.*, 10, 1888, p. 51.
(4) A. Métay, *Arch. Bot.*, 3, 1929, p. 177.
(5) L. L. Money, I. W. Bailey et B. G. L. Swamy, *J. Arnold Arbor.*, 31, 1950, p. 372.
(6) L. Braemer, *Thèse Dipl. sup. Pharm.*, Lyon, 1890.

(Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Poitiers.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence des différents composés lipidiques de Rhodophycées, par chromatographie sur couche mince d'acide silicique.* Note (*) de Mme **Marie-Hélène Laur**, présentée par M. Raoul Combes.

La chromatographie sur couche mince s'est révélée comme étant une méthode de choix pour la détection des constituants lipidiques des Rhodophycées. Il est déjà possible d'affirmer que les glycolipides sont présents dans toutes les espèces étudiées, à l'état végétatif, tandis que les glycérides deviennent prépondérants dès que se forment, puis se développent, les carpospores.

Alors que les essais de chromatographie de partage sur colonne de cellulose, d'alumine activée, ou d'acide silicique n'ont jamais fourni une séparation nette des composés lipidiques des algues, la chromatographie sur couche mince d'acide silicique (silicagel G neutre Merck) appliquée selon le processus décrit par Stahl, et les réactions colorées subséquentes préconisées par Mangold [1], permettent de révéler rapidement la présence de : glycolipides, pigments chlorophylliens, stérols, glycérides et hydrocarbures de type carotène.

Les lipides totaux furent extraits de : *Rhodymenia palmata* (Rhodyméniales), *Gelidium sesquipedale* (Gélidiales) et *Lemanea nodosa* (Némalionales) et, après déplacement des contaminants non lipidiques, mis en solution (10 % pds/v) dans le chloroforme. Cette solution chloroformique est appliquée sur plaques à l'aide de micropipettes (soit 10 à 100 μg de substance). L'élution ascendante durant au maximum une heure, se fait en atmosphère sursaturée par le mélange de solvants : hexane É = 65°/éther sulfurique/acide acétique dont les proportions varient de 90/10/1 à 60/40/2, V/V/V. L'application répétée de deux ou trois de ces mélanges, avec des teneurs de plus en plus grandes d'éther, donne les meilleures séparations. On notera aussi que l'acide acétique est indispensable pour obtenir une bonne résolution.

Les glycolipides ont été caractérisés par les tests suivants, tous positifs : réaction de Molisch, exposition aux vapeurs d'iode [2] suivie, soit de la réaction au périodate Schiff selon Buchanan [3], soit de celle au périodate-permanganate de Lemieux et Bauer [4]; aspersions par les solutions d'acide phosphomolybdique, de diphénylamine, d'anthrone dissous dans l'acide sulfurique [5] et enfin la carbonisation à 100-120° après application d'acide sulfurique saturé d'acide chromique [6].

Ont été négatives les réactions : au nitrate d'argent ammoniacal [7], à la ninhydrine, de Dragendorff, et à la diphénylamine-urée selon Bailey [8]. Cependant on notera une coloration bleu-vert par aspersion du mélange diphénylamine *p*-anisidine, préconisée par cet auteur.

La co-chromatographie avec des composés témoins permet de penser :

— que le stérol de ces algues n'est pas le cholestérol mais un stérol moins polaire;

— qu'il existe sans doute des acides gras libres, des mono-, di- et triglycérides mais tous très fortement insaturés ([10]).

Enfin, nous constatons que les glycolipides sont surtout abondants lorsque la plante est à l'état végétatif (*Gelidium*, *Rhodymenia*). Dès la formation des carpospores (*Lemanea*, récoltés de mars à juillet) la teneur en glycérides augmente nettement.

Ce fait confirmerait ainsi l'opinion de Benson ([9]) selon laquelle « les glycolipides des algues comme ceux des chloroplastes des plantes supérieures » joueraient un rôle important au cours de la photosynthèse d'une part, et d'autre part dans le « transport actif des hydrates de carbone à travers les membranes cellulaires ». Les glycérides seraient donc des lipides de réserve bien localisés seulement au niveau des carpospores ([10]).

(*) Séance du 5 août 1963.

([1]) H. K. MANGOLD, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 38, 1961, p. 708-727.
([2]) R. P. A. SIMS et J. A. G. LAROSE, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 39, 1962, p. 232.
([3]) J. Q. BUCHANAN, C. A. DEKKER et A. G. LONG, *J. Chem. Soc.*, 4, 1950, p. 3962.
([4]) R. U. LEMIEUX et H. F. BAUER, *Anal. Chem.*, 26, n° 5, 1954, p. 920.
([5]) H. MIMA et N. KITAMORI, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 39, 1962, p. 546.
([6]) O. S. PRIVETT et M. L. BLANK, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 39, 1962, p. 520.
([7]) E. LEDERER et coll., *Chromatographie*, Masson, Paris, 1960.
([8]) R. W. BAILEY, *J. Chrom.*, 8, 1962, p. 57-62.
([9]) A. A. BENSON et ISAO SHIBUYA, in *Physiology and Biochemistry of the Algæ*, Ralph Lewin, Academic Press, London, 1962.
([10]) M. H. LAUR et HENRY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2187.

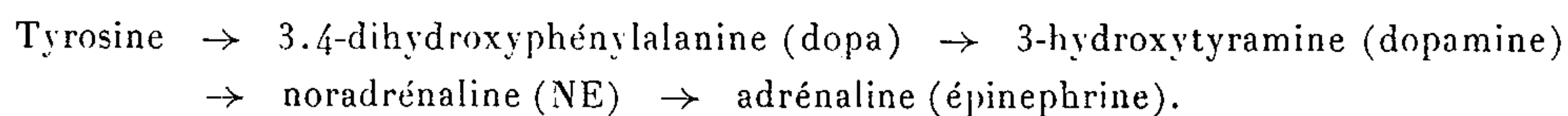
(*Laboratoire de Lipochimie C. N. R. S., Bellevue* et *Laboratoire de Biologie végétale marine, Paris.*)

BIOCHIMIE ÉLECTRONIQUE. — *Structures électroniques comparées des médiateurs chimiques du système nerveux central et de leurs analogues tranquillisants ou antidépressifs.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

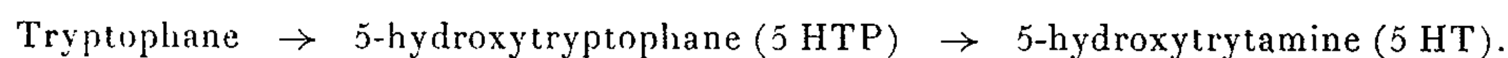
Les médiateurs chimiques naturels et leurs analogues utilisés dans les maladies mentales, agissent par l'inocorporation de leur partie aliphatique dans les phosphatides du cerveau : Ach et tranquillisant donnent une polarisation positive qui augmente le potentiel synaptique. NE, 5HT et amphétamide en neutralisant la polarisation post-synaptique inhibent ce potentiel.

Les médiateurs chimiques du système nerveux central, et plus particulièrement de l'hypothalamus, sont l'adrénaline ou la noradrénaline, la sérotonine. Ces monoamines sont élaborées dans le cerveau. D'autre part, l'acétylcholine (Ach).

La synthèse de l'adrénaline se fait à partir de la tyrosine selon un métabolisme qui nécessite un certain nombre d'intermédiaires :



La synthèse de la sérotonine ne comprend qu'un intermédiaire :



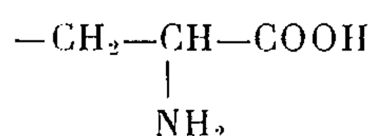
Il a été donné un modèle de la conduction nerveuse (1) selon lequel la polarisation positive de la membrane du nerf serait du à l'incorporation d'un groupement polarisé dans les phospholipides de cette membrane.

L'un des médiateurs, l'Ach, incorpore la choline : CH_2—CH_2—$N^+(CH_3)_3$ dans la lécithine. Cette incorporation est toujours activée par un cation métallique en présence d'un agent phosphorylant, généralement l'ATP (2).

L'antagoniste de l'Ach est l'adrénaline qui est libérée des fibres sympathiques et ne paraît pas donner d'incorporation directe.

Dans l'hypothalamus, à l'état excité on trouve une grande quantité de noradrénaline et de sérotonine. Par contre, l'irrigation du cerveau par du sang contenant de la sérotonine et de la noradrénaline ne provoque pas l'excitation de l'hypotalamus. On doit pour l'exciter utiliser un précurseur de ces monoamines. D'une part, le Dopa; d'autre part, le 5HTP.

Dopa et 5HTP ont la même partie aliphatique :



On peut penser que, dans l'excitation de l'hypothalamus, il y a incorporation de sérine dans les phosphatides du cerveau donnant les céphalides.

Parmi les tranquillisants et les antidépressifs utilisés dans les maladies mentales, un certain nombre sont les « analogues » des médiateurs chimiques

normaux du système nerveux central, ils doublent alors leur action, ou les suppléent dans les maladies de carence.

Le rôle joué par les tranquillisants, antidépressifs ou hallucinogènes possédant des parties aliphatiques analogues à celles des groupements actifs des médiateurs chimiques, peut nous renseigner sur le processus d'action des monoamines du système nerveux central.

Tranquillisants. — Parmi les tranquillisants, un certain nombre dérivent de la phénothiazine. Néanmoins, cette partie cyclique phénothiazine n'a pas d'action tranquillisante. On doit donc en déduire que la partie active est la partie aliphatique qui est fixée à un de ses sommets. La phénothiazine, elle-même, agit comme le font généralement les molécules cycliques, par la grande délocalisation électronique que produisent les électrons mobiles sur ses atomes. Dans les molécules d'intérêt biologique, cette délocalisation permet à la liaison entre la partie cyclique et la partie aliphatique d'être suffisamment labile pour une libération rapide de la partie aliphatique en présence d'un accepteur.

De plus, lorsque dans un complexe organométallique cette partie aliphatique se trouve dans le même plan que la partie cyclique, il se produit une redistribution des charges dues aux électrons mobiles sur les atomes de la partie aliphatique pouvant la transformer en groupement polaire actif.

Les molécules cycliques servent souvent ainsi, *in vivo*, de « transporteurs » de groupements chimiques actifs incorporables au cours du métabolisme.

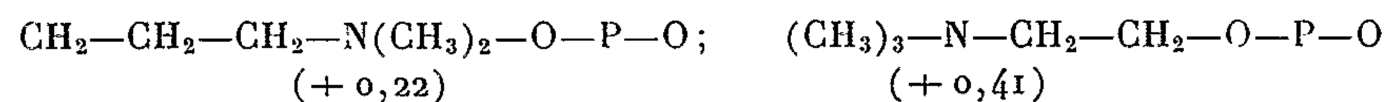
Chlorpromazine. — Elle est formée des trois cycles de la phénothiazine avec pour partie aliphatique :



$$CH_2—CH_2—CH_2—N\,(CH_3)_2.$$

Les calculs de redistribution des charges dues aux électrons mobiles, a été fait [3] en considérant la chlorpromazine dans un complexe avec $ATP—K^+$.

On a, en comparant cette partie aliphatique à la choline de l'Ach dans un complexe avec $ATP—K^+$



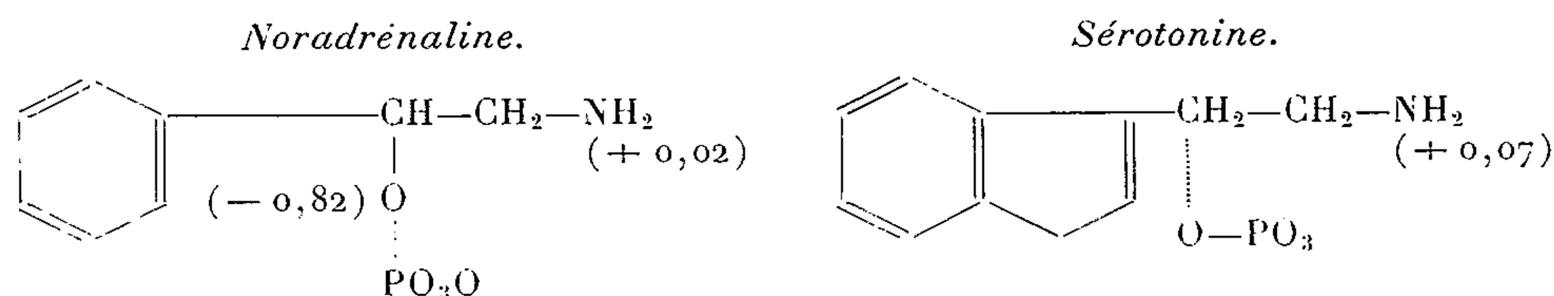
$$\underset{(+\,0,22)}{CH_2—CH_2—CH_2—N(CH_3)_2}—O—P—O\,; \qquad \underset{(+\,0,41)}{(CH_3)_3—N}—CH_2—CH_2—O—P—O$$

Le groupement amino de l'Ach est plus fortement positif que celui de la partie aliphatique de la chlorpromazine, cependant, la charge doit être suffisante pour repolariser la membrane. Tout au moins ce tranquillisant peut rétablir le potentiel synaptique par la polarisation positive de la membrane post-synaptique.

Monoamines du système nerveux central. — Les états dépressifs correspondent à une diminution de l'élaboration de NE et de 5HT dans le cerveau. Ces deux métabolites ont une partie cyclique différente mais la partie aliphatique est sensiblement la même.

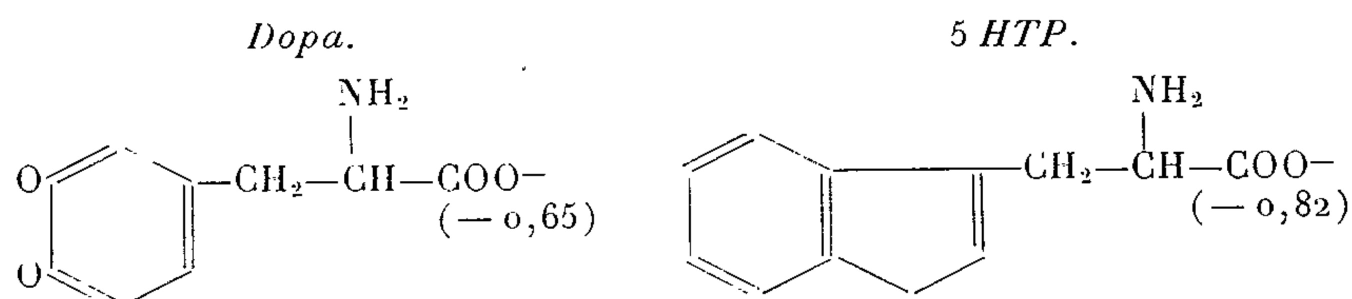
Si cette partie aliphatique doit être incorporée dans la membrane neuronique, cela ne peut se faire que selon le mécanisme habituel de phosphorylation par un agent phosphorylant en présence d'un cation métallique.

Le calcul des charges a donc été fait en considérant le métabolite dans un complexe organométallique avec ATP—Ca^{2+}.



Ces deux métabolites donnent un groupement amino sensiblement neutre. Dans l'incorporation d'éthanolamine, il y aurait alors une polarisation neutre de la membrane. (C'est probablement le cas pour la membrane post-synaptique.) D'où leur antagonisme avec Ach qui donne une polarisation positive. Ce sont des précurseurs de NE et de 5HT qui peuvent exciter l'hypothalamus, cette région du cerveau qui alors élabore ces deux médiateurs chimiques.

Ces précurseurs sont la « Dopa » pour NE et la 5HTP pour 5HT. Leur partie aliphatique peut permettre, en présence d'un agent phosphorylant et de Ca^{2+}, la formation de phosphatidyl sérine des céphalides.

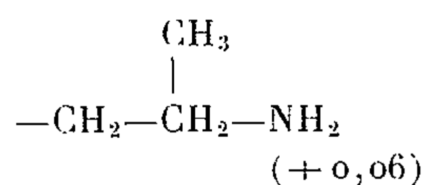


L'état excité de l'hypothalamus correspondrait à une polarisation négative de la surface.

Au cours de l'excitation, il se produirait alors une décarboxylation avec libération de CO_2 en même temps que formation à l'aide de la partie cyclique (O-catéchol ou indol) et d'une enzyme spécifique, des médiateurs chimiques NE ou 5HT. NE et 5HT agiraient alors spécifiquement sur la polarisation de la membrane synaptique.

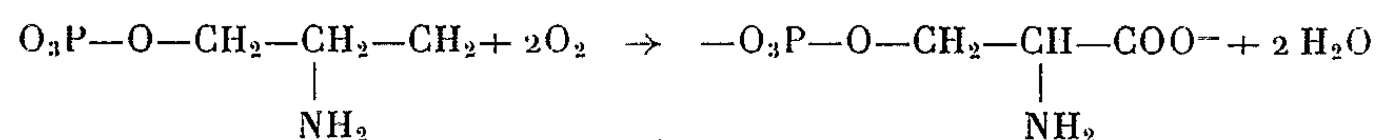
Antidépressifs. — Parmi les antidépressifs, les amphitamines stimulent le système nerveux central en doublant l'action de la NE.

La structure chimique de l'amphétamine est voisine de celle de l'adrénaline mais, dans la partie aliphatique, le groupement méthyl est fixé sur le CH_2 précédent N, alors qu'il est directement fixé sur N dans l'adrénaline.



On peut penser, d'après la charge sur le groupement amino, que l'amphétamine est l'analogue de la noradrénaline. Donc que, comme cette dernière, elle rend neutre la membrane post-synaptique.

Cependant, si l'amphétamine est en même temps un stimulant de l'hypothalamus on peut imaginer qu'au moyen d'une oxydation enzymatique la partie aliphatique peut incorporer un radical sérine dans les céphalides



$$O_3P-O-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2+2O_2 \rightarrow -O_3P-O-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COO^-+2H_2O$$

Hallucinogènes. — Les hallucinogènes établissent une transmission anormale entre des neurones.

Bufoténine (N-diméthyl-sérotonine). — Le calcul des charges donne pour le groupement amino de la partie aliphatique une charge positive (+ 0,23). En admettant, comme pour les autres monoamines, une incorporation de la partie aliphatique dans les phospholipides du cerveau, on pourrait penser que la bufoténine rétablit le potentiel synaptique en donnant une polarisation positive à la membrane du neurone sur lequel il agit. Or la bufoténine établit bien une transmission inter-neurones, mais cette transmission est anormale. Ce fait est du à ce que la partie cyclique étant analogue à celle de la sérotonine, la buforénine agit sur des neurones des centres émotionnels du cerveau et probablement selon une conduction centripète.

Discussion. — Suivant le modèle établi ([1]) d'une conduction nerveuse en relation avec des incorporations de groupements polaires dans les phospholipides des membranes neuroniques, on peut faire certaines hypothèses en ce qui concerne le système nerveux central :

Normalement le potentiel synaptique s'établit par une polarisation positive de la membrane synaptique d'un neurone par rapport à celle du voisin, C'est ainsi que l'Ach et la chlorpromazine augmentent le potentiel synaptique. L'inhibition de ce potentiel est produite par NE et 5HT qui donnent sur la membrane du neurone post-synaptique une charge neutre analogue à celle du pré-synaptique.

C'est à partir des céphalides que se forment, quand il y a excitation, les monoamines agissant sur le potentiel synaptique. Il n'y a pas de décarboxylation directe, donc normalement pas de stockage de substances actives.

(*) Séance du 5 août 1963.

([1]) A. Goudot, *Cahiers de Physique*, n° 144, 1962, p. 304-317.
([2]) L. Polonovski, *VIe Journées biochimiques latines*, Genève, 25-28 mai 1961.
([3]) M. Faguet et A. Goudot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 532.

MICROBIOLOGIE. — *Contribution à l'étude de la richesse du milieu marin en bactéries productrices d'antibiotiques.* Note (*) de Mlle **Colette Tourneur** et M. **Jacques Kauffmann**, présentée par M. Raoul Combes.

Sur 59 souches bactériennes isolées de la vase de l'estuaire de l'Orne, 10 sont productrices d'antibiotiques actifs contre les germes gram-positif notamment contre les souches de *Staphylococcus aureus* pénicillino-résistantes. Les milieux à base de farine de poisson sont particulièrement favorables à la production des substances actives.

Si de nombreux travaux portent sur les bactéries telluriques productrices d'antibiotiques [(1) à (6)], très peu, par contre, concernent les bactéries marines. Krassilnikov en 1961 (7) trouve parmi les 320 souches qu'il a isolées de différentes profondeurs de l'océan Pacifique, 27 bactéries sporulées ayant une activité antibiotique sur des microorganismes non marins.

Le but de notre travail a été de rechercher la production d'antibiotiques, en fonction de la composition du milieu de culture, par des bactéries provenant de vases fluvio-marines. Les échantillons ont été prélevés dans des zones de l'estuaire de l'Orne immergées par l'eau de mer à chaque marée. Les souches ont été isolées par la méthode des dilutions sur différents milieux de culture gélosés : milieu minéral glucosé additionné ou non d'extrait de levure, milieu à base de farine de soja, d'extrait de malt et de saccharose, milieu à la mélasse de betterave additionné, soit de peptone et d'extrait de levure, soit d'hydrolysat de farine de poisson. Ces milieux ont été préparés, soit avec de l'eau distillée, soit avec de l'eau de mer stabilisée. Ils ont permis d'isoler 59 souches bactériennes. Des études parallèles portant sur des échantillons de terre de jardin ont montré que, dans les mêmes conditions expérimentales, ces derniers sont moins riches en bactéries (à la fois en nombre et en variétés) que les échantillons de vase.

Les souches en culture pure, ont été ensemencées dans des milieux liquides de même composition que ceux ayant servi à l'isolement. Nous avons recherché par la méthode des disques de cellulose la production d'antibiotiques thermostables après 7, 12 et 18 jours de culture à 28°.

Les disques ont été imprégnés du milieu préalablement autoclavé 15mn à 115°, puis déposés sur milieu gélosé peptoné ensemencé avec les germes tests suivants provenant de la collection de l'Institut Pasteur : *Staphylococcus aureus* (R. T. S.) n° 52.148, *Staphylococcus aureus* (C. S. I.) n° 52.149, *Staphylococcus aureus* (souche Oxford), *Sarcina lutea* n° 5.345 *Escherichia coli* A 223, *Proteus vulgaris* A 244, *Pseudomonas æruginosa* A 22, *Candida albicans* et *Aspergillus niger*. *S. aureus* R. T. S. et C. S. I. sont pénicillino-résistantes. Dans ces conditions expérimentales, nous avons trouvé 10 bactéries produisant un antibiotique actif (auréole très nettement visible) à la fois contre *S. lutea*, *A. niger* et les trois souches de *S. aureus*; quatre autres souches ont montré une activité uniquement contre *S. lutea*. Aucune

souche n'a produit de substance active contre les germes gram-négatif et contre la levure. Bien que le nombre de souches éprouvées ne permette pas une étude statistique, le pourcentage de souches actives est de l'ordre de celui que nous avions trouvé dans des échantillons de terre ([6]). Les plus actives ont été isolées sur milieu à l'eau de mer enrichi en éléments minéraux, glucose et extrait de levure. Ce milieu, par contre, ne permet pas la production d'antibiotiques. Le milieu le plus favorable, pour cette production, a été l'eau distillée additionnée de mélasse de betterave et d'hydrolysat de farine de poisson.

Nous avons isolé sous forme de poudre non cristallisée l'antibiotique produit par une des souches actives appartenant au genre *Bacillus*. La production de cet antibiotique est particulièrement intense avec l'hydrolysat de farine de poisson : à partir de 1000 ml de milieu en obtient environ 1 g de poudre bactéricide active à 6 μg/ml sur *S. aureus*. Outre son action sur les bactéries gram-positif, cette poudre se révèle active contre un certain nombre de champignons filamenteux : *Aspergillus niger*, *A. clavatus*, *Fusarium oxyporum* et plusieurs espèces de *Penicillium*.

La substance active est thermostable à la fois en milieu acide et basique, soluble dans l'eau en milieu basique et dans les alcools éthylique, méthylique, butylique et l'acétone.

(*) Séance du 5 août 1963.

([1]) H. W. FLOREY et coll., *Antibiotics*, 1, 1949.
([2]) K. GILLIVER, *Brit. J. Exper. Path.*, 30, 1949, p. 214.
([3]) L. BRILLIANTINE, *Antib. Chem.*, 3, 1953, p. 1235.
([4]) C. L. BALDWIN, B. PETERS, C. NORTH et H. A. NASH, *Antib. Chem.*, 5, 1955, p. 145.
([5]) M. PURKAYASTHA et P. NANDI, *Antib. Chem.*, 10, 1960, p. 242.
([6]) J. KAUFFMANN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 599.
([7]) N. KRASSILNIKOV, *Mikrobiologija*, 30, 1961, p. 651.

(*Laboratoire de Microbiologie, Faculté des Sciences de Caen.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 AOUT 1963.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Paris, le 19 août 1963, de M. **Camille Gutton**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS

M. **Louis de Broglie**, présente à l'Académie un fascicule intitulé : *The first Experiments on transfusion in France*, par Hebbel E. Hoff and Roger Guillemin.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° *Transformations des sols de la zone aride sous l'influence des irrigations*, par G. Aubert.

2° *La pollution industrielle de l'air dans un pays montagneux*, par Jean Lugeon.

3° *Institut international du froid.* XIe Congrès international du froid. Additif.

4° Conférences données au Palais de la Découverte : 1° le 24 novembre 1962, n° A 284, par Bernard Sureau : *Les antibiotiques sont-ils inoffensifs* ? ; 2° le 12 janvier 1963, n° A 285, par Étienne Vassy : *Recherche spatiale et météorologie*; 3° le 15 janvier 1963, n° A 287, par Michel Rodot : *Les différentes sources d'énergie pour l'espace*; 4° le 11 décembre 1962, n° A 286, par Evry Schatzman : *La vie existe-t-elle sur les autres planètes* ? ; 5° le 8 décembre 1962, n° A 288, par Jean Kovalevsky : *Observations astronomiques dans l'espace*; 6° le 16 février 1963, n° A 289, par Alain Profit : *Les télécommunications par satellites et la station de télécommunications spatiales de Pleumeur-Bodou*; 7° le 16 mars 1963, n° A 290, par René Colas : *L'eau dans le monde*; 8° le 23 février 1963, n° A 291, par André Lentin : *Les langages symboliques*.

5° Academia Republicii Populare Romîne. *Lacurile din R. P. R. geneză și regim hidrologic*, par P. Gîștescu.

6° Id. *Teoria calitativă a ecuațiilor diferențiale stabilitatea după liapunov. Oscilații. Sisteme cu argument întîrziat*, par A. Halany.

7° Id. *Reacții chimice induse de radiațiile ionizante*, par Silvia Ionescu.

8° Id. *Metalizarea prin pulverizare*, par Vasile Marcu.

9° Id. *Resuscitarea respiratorie și cardiacă*, par V. Marinescu, Gh. Litarczek, D. Setlacec, B. Fotiade.

10° Id. *Geometrie diferențială proiectivă. Teoria corespondenței*, par Tiberiu Mihăilescu.

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Avantage des très hautes tensions en microdiffraction d'aires sélectionnées.* Note (*) de MM. **Gaston Dupouy**, **Frantz Perrier**, **Ryozi Uyeda**, **René Ayroles** et Mlle **Annie Bousquet**.

Tout microscope électronique magnétique moderne comporte, indépendamment du condenseur, trois lentilles : l'objectif, la lentille intermédiaire et le projecteur.

Dans le cas où l'échantillon examiné possède une structure cristalline, un tel instrument permet d'obtenir non seulement l'image agrandie de l'objet, mais encore le diagramme de microdiffraction correspondant à une petite région du spécimen. Le montage utilisé pour observer ces diagrammes de microdiffraction « d'aires sélectionnées », imaginé par Boersch [1] et appliqué aux microscopes électroniques par Le Poole [2], est devenu d'un usage courant aujourd'hui. Nous en rappellerons seulement l'essentiel.

Supposons que l'objet soit éclairé par un faisceau parallèle d'électrons monocinétiques. Le diagramme de diffraction se forme dans le plan focal image Π de l'objectif O (*fig.* 1), tandis que la première image de l'objet se situe dans le plan de Gauss P′, conjugué du plan objet P par rapport à la lentille.

En plaçant dans P′ un diaphragme D percé d'une ouverture circulaire de diamètre B′C′, on délimite dans l'image définitive observée sur l'écran fluorescent du microscope une région sélectionnée qui correspond, sur l'objet, à l'aire d'un cercle de diamètre BC.

Si l'on veut maintenant faire apparaître sur cet écran le diagramme de diffraction, il faut :

a. enlever le diaphragme de contraste D_1, normalement utilisé pour l'observation de l'image électronique;

b. diminuer l'excitation de la lentille intermédiaire, pour former l'image du plan Π dans le plan focal objet du projecteur.

Le diagramme de diffraction provient alors seulement des régions de l'objet contenues dans l'aire sélectionnée de diamètre BC.

Dans une publication antérieure [3], nous avons précisé les précautions à prendre pour s'assurer que les deux conditions suivantes sont rigoureusement remplies :

1° Le plan Π du diaphragme de sélection est le conjugué du plan de la plaque photographique par rapport au système optique formé par le projecteur et la lentille intermédiaire.

2° La première image donnée par l'objectif se forme dans le plan du diaphragme de sélection.

Tout ce qui précède suppose que l'objectif est parfait. S'il en était ainsi, on pourrait, théoriquement, obtenir les diagrammes de diffraction d'aires sélectionnées aussi petites qu'on le désire en choisissant un grandissement convenable de l'objectif et en donnant au diamètre $B'C' = 2R$ une valeur de plus en plus faible. Seul l'accroissement du temps de pose nécessaire pour impressionner la plaque pourrait devenir prohibitif.

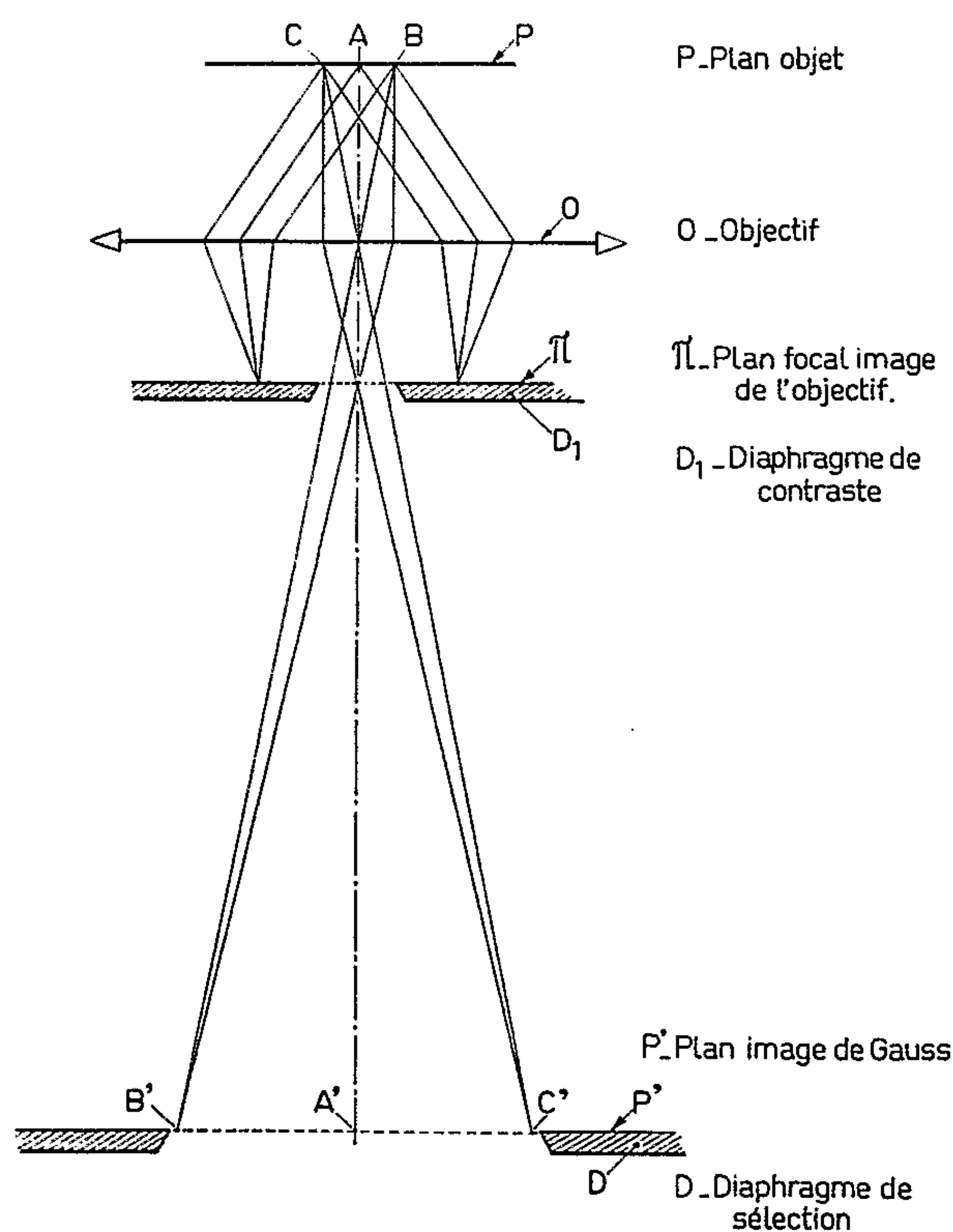


Fig. 1.

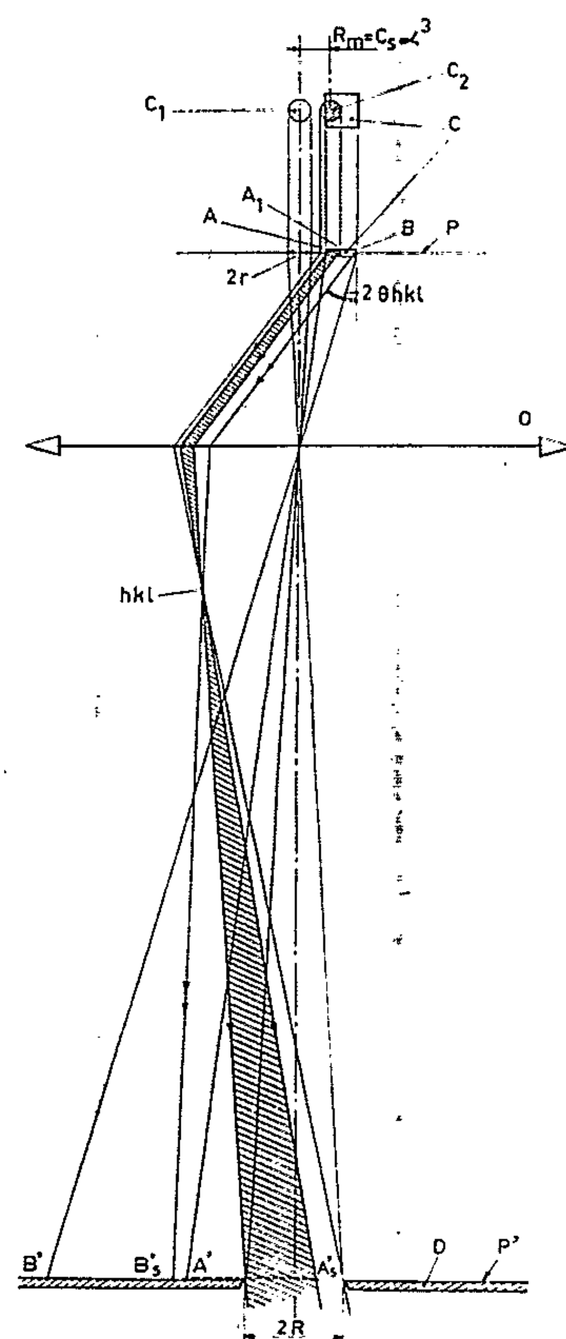


Fig. 2.

En réalité ce raisonnement n'est pas correct car il fait abstraction des effets dus à l'aberration de sphéricité de l'objectif, comme l'ont déjà montré plusieurs auteurs : A. W. Agar [4], W. D. Riecke [5], R. Phillips [6] notamment.

Nous allons voir qu'à la notion d'aire sélectionnée il faut substituer celle d'*aire réellement diffractante* qui ne coïncide pas, en général, avec la première.

Influence de l'aberration de sphéricité de l'objectif. — Reportons-nous à la figure 2. Soit R le rayon du diaphragme de sélection D; l'aire conjuguée sur l'objet est celle d'un petit cercle C_1 de rayon $r = R/G$, où G est le

grandissement de l'objectif O. Dans la partie supérieure de la figure, nous avons représenté la projection de ce petit cercle.

Soit un cristal C placé en dehors de l'axe optique; l'image de Gauss de l'un de ses côtés AB se forme en A'B' : elle est arrêtée par le diaphragme.

Considérons un ensemble de faisceaux diffractés dans une direction faisant l'angle $\alpha = 2\,\theta_{(hkl)}$ avec celle du faisceau incident.

On sait que $\theta_{(hkl)} = \lambda/2\,d$, où λ représente la longueur d'onde de l'onde associée et d la distance des plans réticulaires d'indices $(h\,k\,l)$.

Par suite de l'aberration de sphéricité de l'objectif, les faisceaux réfractés par cette lentille seront arrêtés ou transmis au niveau du diaphragme D, selon la valeur de θ.

Dans le cas de la figure, les faisceaux transmis proviennent de la région AA_1 du cristal. L'aire de celui-ci qui fournit réellement le diagramme de diffraction observé est la partie hachurée d'un cercle C_2, de rayon r, dont le centre se trouve pratiquement à une distance $R_m = C_s\alpha^3$ de l'axe optique (C_s est la constante d'aberration de sphéricité de l'objectif).

Ainsi, l'exemple que nous avons choisi montre qu'*on peut obtenir un diagramme de diffraction provenant d'un objet situé en dehors de l'aire sélectionnée par* D, dans l'image de Gauss observée avec le microscope.

Cet effet peut être particulièrement gênant quand il s'agit d'effectuer des identifications de structures dans une population de très petits cristaux, voisins les uns des autres, ou de déterminer les changements d'orientation de ces cristaux.

Avantage de l'utilisation des très hautes tensions. — Nous allons montrer un fait important : la distance R_m devient beaucoup plus petite quand la tension de travail croît notablement.

Comparons, en effet, les valeurs obtenues pour R_m quand il s'agit d'une part des tensions usuelles sous lesquelles travaillent les microscopes électroniques commerciaux (V = 80 à 100 kV) et, d'autre part, des tensions de notre grand microscope du laboratoire (V = 1 000 kV à 1 500 kV).

On peut écrire

$$\alpha = 2\theta = \frac{\lambda}{d} \qquad \text{et} \qquad R_m = C_s\left(\frac{\lambda}{d}\right)^3.$$

Pour que la confrontation des résultats soit correcte, il faut tenir compte du fait que la distance focale de l'objectif ne reste pas, en général, constante quand l'énergie des électrons du faisceau s'élève. Il en résulte que C_s varie avec la tension.

Avec les instruments que nous avons utilisés : $C_s \sim 6{,}5$ mm aux très hautes tensions et $C_s \sim 3{,}3$ mm aux basses tensions.

On a donc

$$\frac{(R_m)_h}{(R_m)_b} = 2\left(\frac{\lambda_h}{\lambda_b}\right)^3,$$

où l'indice b se rapporte aux basses tensions et l'indice h aux très hautes tensions.

Comme la longueur d'onde λ diminue quand la tension augmente, le diamètre de l'aire minimale décroît notablement aux tensions élevées.

Le tableau suivant donne les valeurs de R_m correspondant à des familles de plans réticulaires pour lesquelles $d = 1$ Å, ce qui est à peu près le cas pour les plans (4 2 0) de l'oxyde de magnésium MgO ($d_{(420)} = 0{,}94$ Å).

V (kV)	80	100	1000	1200
λ (Å)	0,04176	0,03701	0,008719	0,007592
R_m (Å)	2403	1673	44	28

On voit qu'en passant des tensions de 80 à 100 kV à celles que nous utilisons quotidiennement au Laboratoire, R_m peut être rendu 40 à 50 fois plus petit.

Naturellement avec des diaphragmes de sélection de très petit diamètre le temps de pose nécessaire pour photographier le diagramme va en augmentant; mais l'énergie des électrons est telle qu'on se trouve placé dans des conditions de travail acceptables.

Résultats expérimentaux. — Dans toutes nos expériences, nous disposons le diaphragme de sélection D de telle sorte que son centre coïncide avec l'axe du microscope, c'est-à-dire avec le centre du champ d'observation (*fig.* 2).

Selon une méthode déjà exposée ([3]), nous prenons, pour chaque position du cristal C, la photographie de l'objet lui-même. Puis nous marquons, en surimpression sur cette photographie, la position du diaphragme de sélection. Enfin nous prenons, sur une seconde plaque, l'image du diagramme de diffraction correspondant.

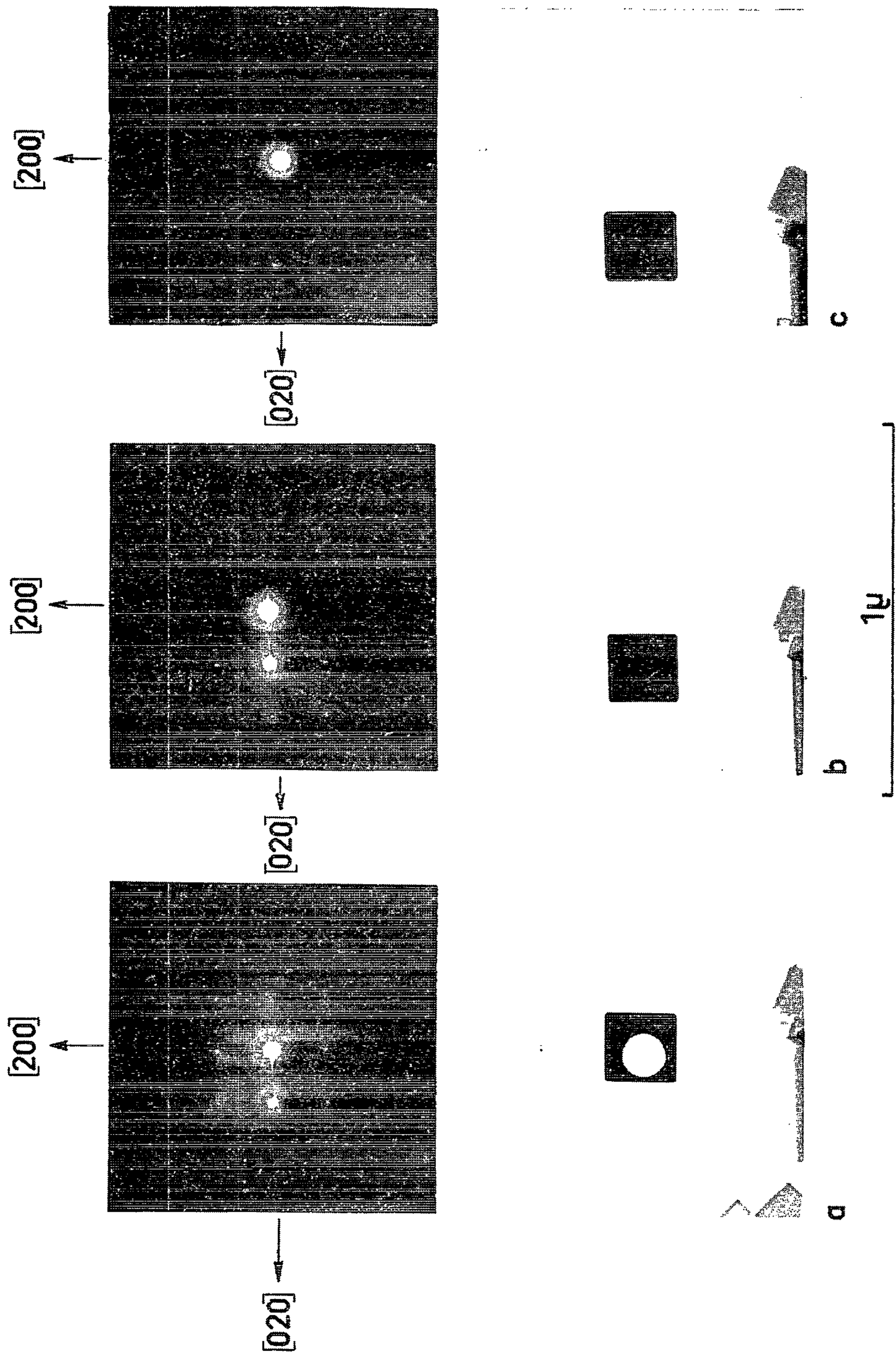
Ces diverses opérations sont répétées pour plusieurs positions de l'objet. Dans la première le cristal est au centre du champ; puis on l'éloigne progressivement de l'axe du microscope en le déplaçant dans le plan P.

L'expérience montre bien que, même quand le cristal est situé en dehors du cercle C_1 — qui correspond à l'aire sélectionnée par le diaphragme D —, on obtient encore une partie du diagramme de diffraction qui contient des spots relatifs à des plans d'indices plus élevés. Cela est visible, en particulier, sur la planche I qui montre, pour trois positions (a, b, c) d'un cristal d'oxyde de magnésium (MgO), les modifications correspondantes du diagramme de diffraction. Ces photographies sont prises avec un microscope O. P. L., sous 100 kV.

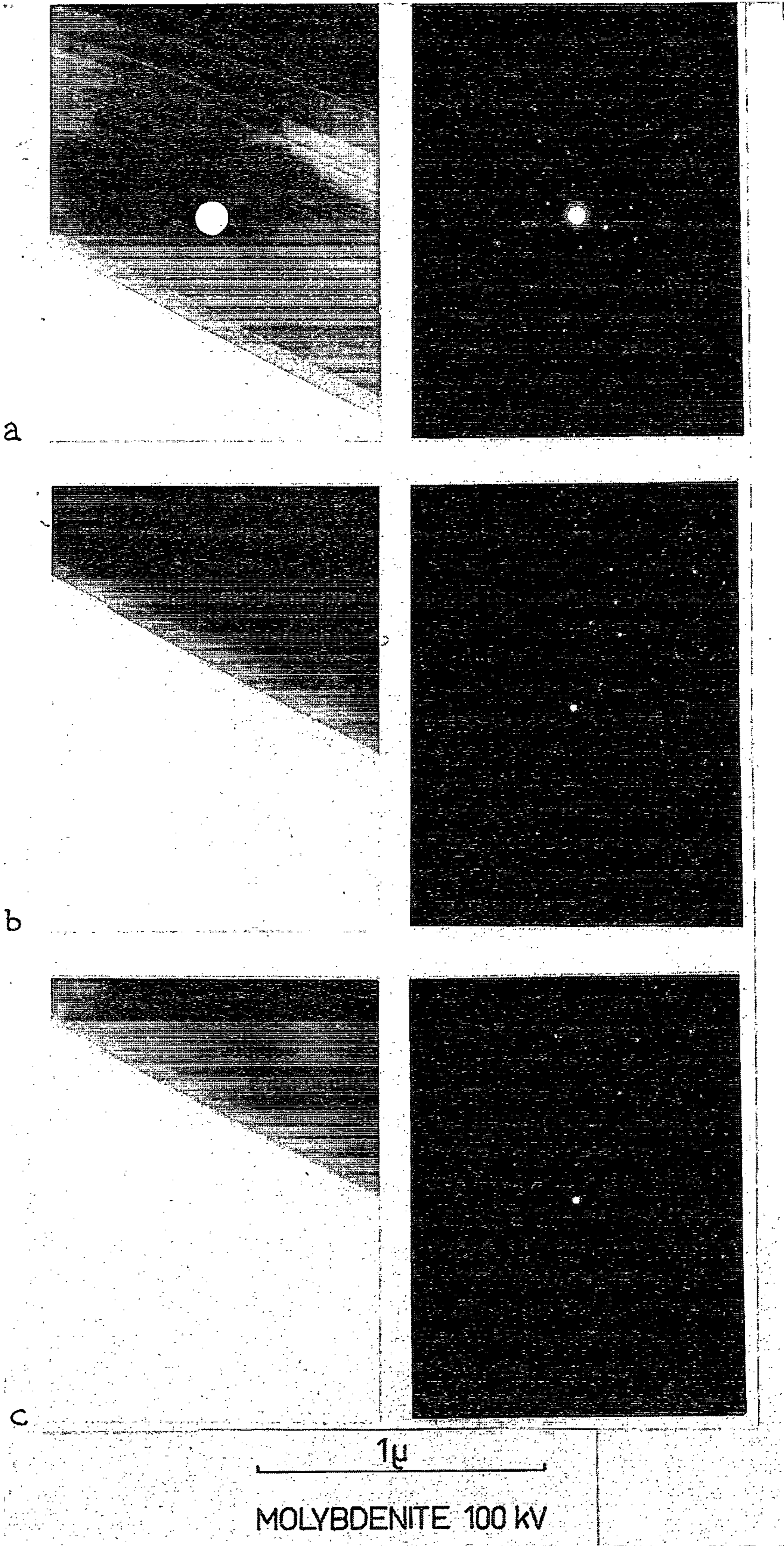
Avec le même instrument et toujours sous 100 kV, des expériences analogues, effectuées avec la molybdénite, donnent les résultats qui figurent dans la planche II. La direction du faisceau incident est sensiblement normale à la face de clivage (0001) du cristal. Les spots de diagrammes de diffraction relatifs aux positions (b) et (c) du cristal ont été indexés sur les figures 3 b et 3 c.

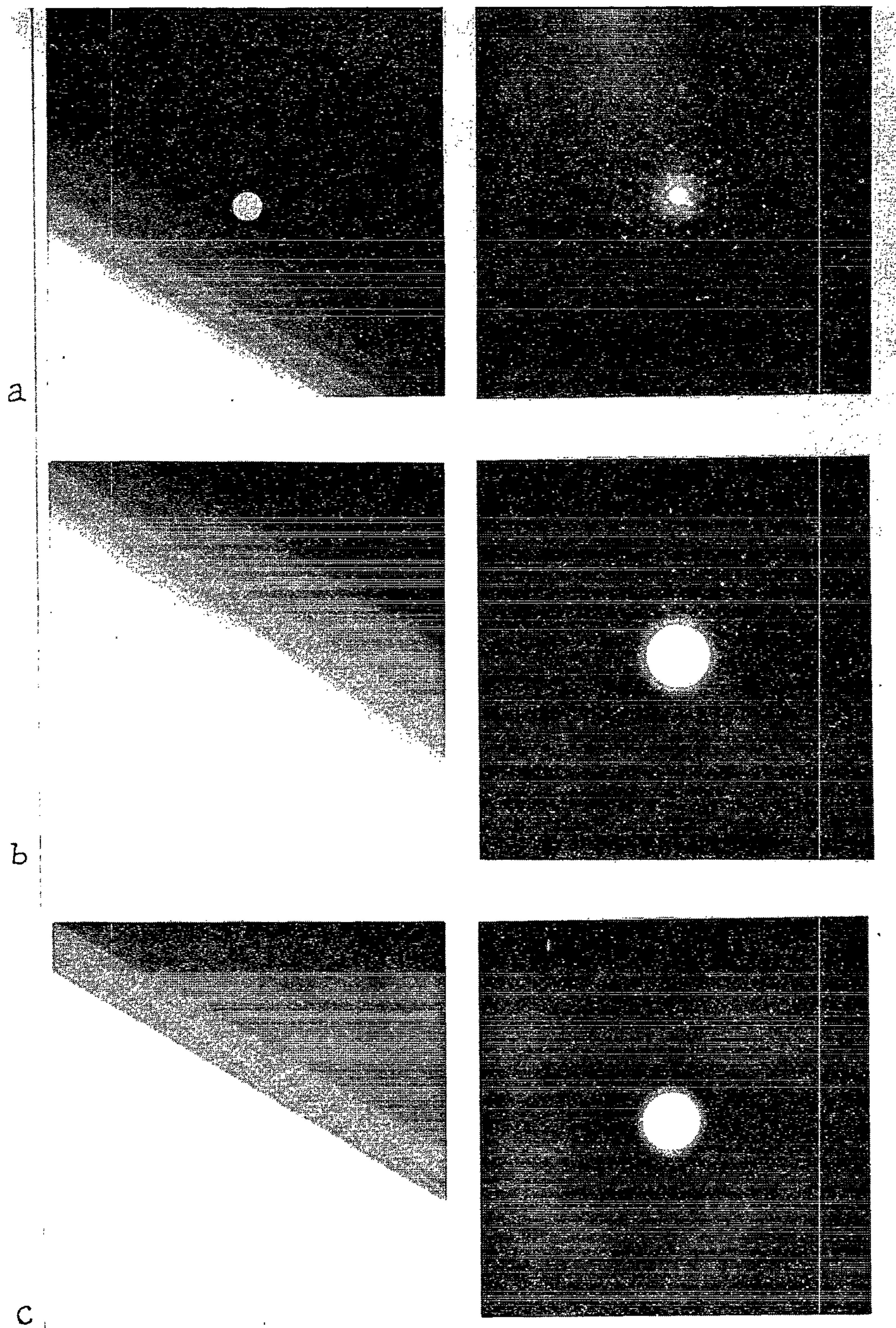
MM. G. Dupouy, F. Perrier, R. Uyeda, R. Ayroles et Mlle A. Bousquet.

PLANCHE I.

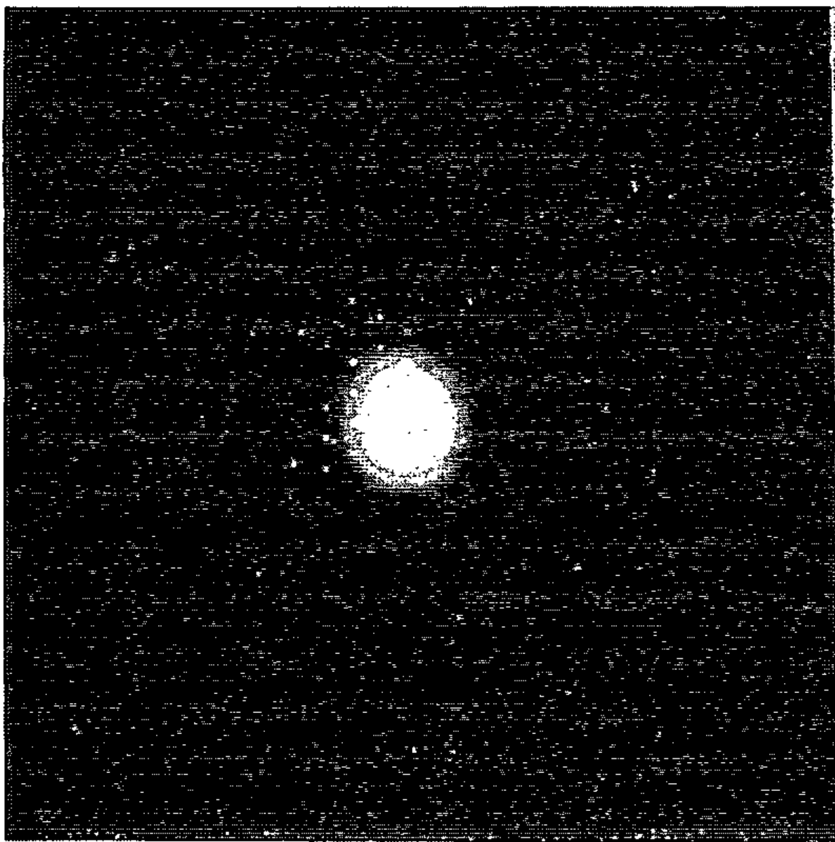


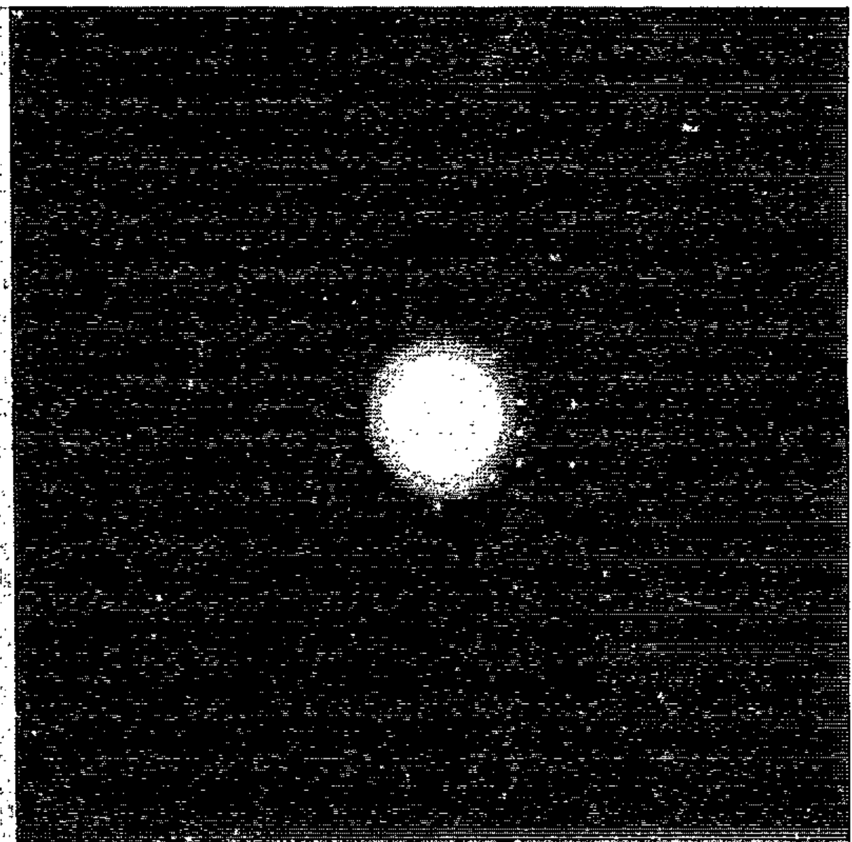
OXYDE DE MAGNESIUM 100 kV

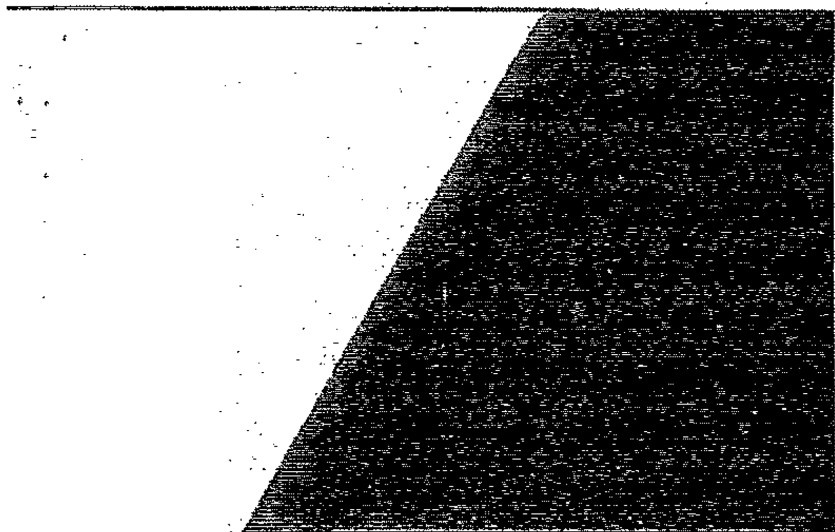

a
b
c
1μ
MOLYBDENITE 100 kV

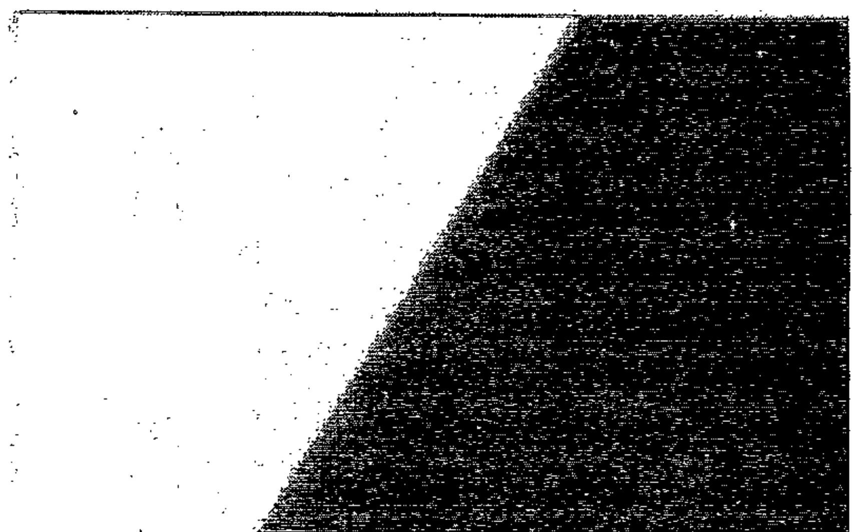


MOLYBDENITE 1000 kV









Sous-focalisation

Surfocalisation

MOLYBDENITE 1000 kV

La planche III reproduit des photographies prises avec la molybdénite, mais, cette fois, sous des tensions de 1 000 kV. Les diagrammes de diffraction sont indexés sur les figures 4 *b* et 4 *c*.

Pour les photographies (*b*) de la planche II et (*c*) de la planche III, les positions relatives des images de l'objet et du diaphragme de sélection

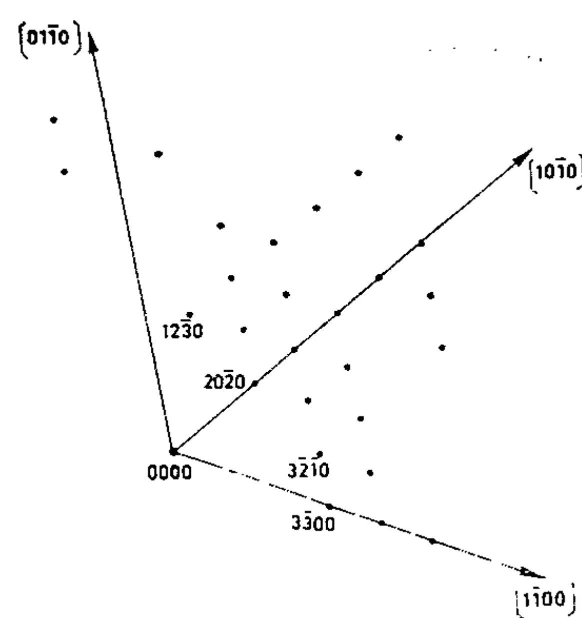


Fig. 3b

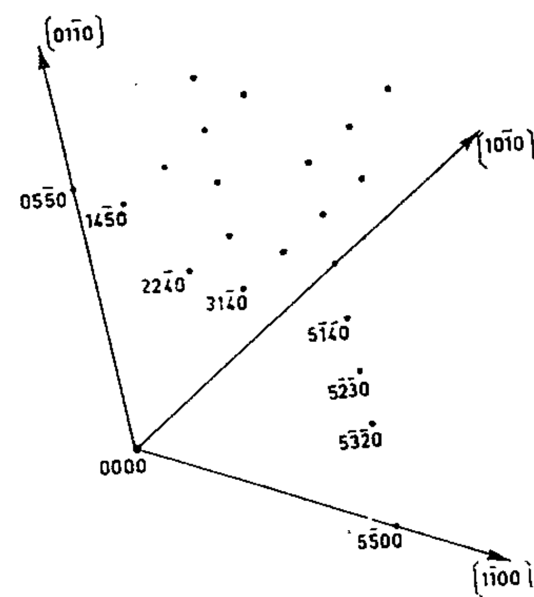


Fig. 3c

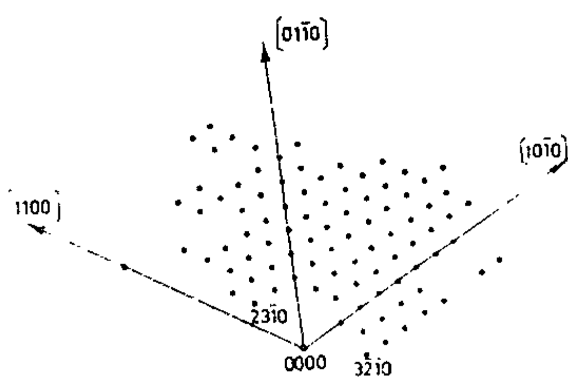


Fig. 4b

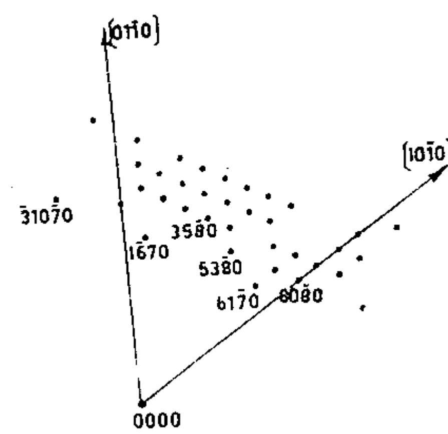


Fig. 4c

sont très voisines. Dans les diagrammes de diffraction correspondants, les indices les plus faibles sont respectivement $20\bar{2}0$ et $61\bar{7}0$.

Ceci traduit bien la très forte diminution des effets de l'aberration de sphéricité aux très hautes tensions.

Influence de la mise au point. — A. W. Agar [4] et W. D. Riecke [5] ont montré qu'une mauvaise mise au point apporte des modifications très sensibles au diagramme de microdiffraction. En particulier, quand on passe de la surfocalisation à la sous-focalisation, les diagrammes de diffraction se déplacent de part et d'autre du spot central. Nous avons nous-mêmes observé très régulièrement ce phénomène, dont les photographies de la planche IV rendent compte.

On peut noter que, dans le cas de la surfocalisation, le diagramme apparaît du même côté que l'image de l'objet par rapport à l'axe et du côté opposé quand il y a sous-focalisation.

Détermination du coefficient d'aberration de sphéricité C_s. — Nous prenons, sous chaque tension de travail, plusieurs séries de photographies à partir desquelles il est possible de déterminer la valeur (au moins approchée) du coefficient d'aberration de sphéricité C_s de l'objectif.

Lorsqu'on éloigne le cristal de l'axe optique, un spot déterminé disparaît au moment où l'aire sélectionnée correspondante est tout au plus tangente extérieurement au bord de l'objet. Dans ce cas, on peut écrire

$$C_s(2\theta)^3_{(hkl)} = R_m.$$

Dans ces conditions, nous obtenons les valeurs suivantes : objectif du grand microscope (1 000 kV) $C_s \sim 6{,}5$ mm; objectif du microscope O. P. L. (100 kV) $C_s \sim 3{,}2$ mm.

En conclusion de cette étude, nous soulignons tout l'intérêt que présente l'utilisation des tensions très élevées pour l'identification de microcristaux dans un échantillon comprenant un grand nombre de ceux-ci.

Signalons, en outre, qu'il s'agit là d'une méthode d'analyse d'une très grande sensibilité; elle permet d'identifier la structure d'un cristal dont la masse est de l'ordre de 10^{-17} g.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) H. Boersch, *Ann. Physik*, Leipzig, 27, 1936, p. 78.
(2) J. B. Le Poole, *Rev. Tech. Philips*, 9, 1947, p. 33.
(3) G. Dupouy, F. Perrier et L. Durrieu, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 615.
(4) A. W. Agar, *Brit. J. Appl. Phys.*, 11, 1960, p. 185.
(5) W. D. Riecke, *Optik*, 18, n° 6, 1961, p. 278.
(6) R. Phillips, *Brit. J. Appl. Phys.*, 11, 1960, p. 504.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Adaptation de la méthode de Runge-Kutta de rang 2 à la résolution d'une équation différentielle linéaire du 1er ordre.* Note de M. **Paul Scioldo-Zürcher**, transmise par M. Jean Leray.

L'auteur se propose de rendre minimale l'erreur faite en résolvant une équation différentielle linéaire du 1er ordre par la méthode de Runge-Kutta de rang 2, cette minimisation dépendant des coefficients de l'équation considérée.

Soit une équation différentielle linéaire

$$y' = Y(y, t) = A(t)\,y + B(t).$$

La méthode de résolution approchée de Runge-Kutta de rang 2 s'écrit, en appelant y_1 la valeur approchée de y après le premier pas h, ([2])

$$y_1 = y_0 + hY_0 + \frac{h}{2\theta_1}(Y_{01} - Y_0),$$

où

$$\begin{aligned} y_0 &= y(t_0),\\ Y_0 &= Y(y_0, t_0),\\ y_{01} &= y_0 + h\theta_1 Y_0,\\ Y_{01} &= Y(y_{01}, t_0 + h\theta_1). \end{aligned}$$

La valeur exacte de y au point $t_0 + h$ étant

$$y(t_0 + h) = y_0 + \int_{t_0}^{t_0+h} Y(t)\,dt,$$

l'erreur peut s'écrire ([1])

$$\varepsilon = y(t_0 + h) - y_1 = \int_{t_0}^{t_0+h} Y(t)\,dt - \left[hY_0 + \frac{h}{2\theta_1}(Y_{01} - Y_0)\right].$$

Au moyen d'une intégration par parties, l'intégrale figurant dans l'expression de l'erreur devient

$$\int_{t_0}^{t_0+h} Y(t)\,dt = h\theta_1 Y_0 + h(1-\theta_1)\,Y(t_0 + h) - \int_{t_0}^{t_0+h} (t - t_0 - h\theta_1)\,Y'(t)\,dt.$$

L'erreur s'écrit alors

$$\varepsilon = -h\theta_1 \int_{t_0}^{t_0+h} Y'(t)\,dt + h\int_{t_0}^{t_0+h} Y'(t)\,dt - \int_{t_0}^{t_0+h} (t - t_0 - h\theta_1)\,Y'(t)\,dt - \frac{h}{2\theta_1}(Y_{01} - Y_0),$$

$$\varepsilon = h^2 \int_0^1 (1 - \nu)\,Y'(t_0 + h\nu)\,d\nu - \frac{h}{2\theta_1}(Y_{01} - Y_0).$$

Si l'on remarque qu'on a

$$Y_{01} = A(t_0 + h\theta_1)\, y_{01} + B(t_0 + h\theta_1),$$
$$Y(t_0 + h\theta_1) = A(t_0 + h\theta_1)\, y(t_0 + h\theta_1) + B(t_0 + h\theta_1)$$

et que (formule de Taylor avec reste intégral)

$$y_{01} = y_0 + h\theta_1 Y_0,$$
$$y(t_0 + h\theta_1) = y_0 + h\theta_1 Y_0 + \int_{t_0}^{t_0 + h\theta_1} (t_0 + h\theta_1 - t)\, Y'(t)\, dt,$$

il vient

$$Y_{01} - Y_0 = \quad A(t_0 + h\theta_1)\,[y_{01} - y(t_0 + h\theta_1)] + \int_{t_0}^{t_0 + h\theta_1} Y'(t)\, dt,$$
$$Y_{01} - Y_0 = -A(t_0 + h\theta_1) \int_{t_0}^{t_0 + h\theta_1} (t_0 + h\theta_1 - t)\, Y'(t)\, dt + \int_{t_0}^{t_0 + h\theta_1} Y'(t)\, dt.$$

En revenant à l'expression de l'erreur

$$\varepsilon = h^2 \int_0^1 K(\nu)\, Y'(t_0 + h\nu)\, d\nu + \frac{h^3}{2\theta_1} A(t_0 + h\theta_1) \int_0^{\theta_1} (\theta_1 - \nu)\, Y'(t_0 + h\nu)\, d\nu,$$

avec

$$K(\nu) = 1 - \nu - \frac{1}{2\theta_1} \qquad \text{pour} \quad 0 \leqq \nu < \theta_1,$$
$$K(\nu) = 1 - \nu \qquad \text{pour} \quad \theta_1 \leqq \nu \leqq 1.$$

Si nous introduisons la fonction L (ν) telle que

$$L'(\nu) = K(\nu) \qquad \text{et} \qquad L(0) = L(1) = 0$$

et si

$$A(t_0 + h\theta_1)\, Y'(t_0 + h\nu) = \lambda(t_0 + h\nu)\, Y''(t_0 + h\nu),$$

on obtient pour valeur finale de l'erreur

$$\varepsilon = h^3 \left[\int_0^1 - L(\nu)\, Y''(t_0 + h\nu)\, d\nu + \int_0^{\theta_1} \frac{(\theta_1 - \nu)}{2\theta_1} \lambda(t_0 + h\nu)\, Y''(t_0 + h\nu)\, d\nu \right],$$

avec

$$L(\nu) = -\frac{\nu^2}{2} + \nu\left(1 - \frac{1}{2\theta_1}\right) \qquad \text{pour} \quad 0 \leqq \nu \leqq \theta_1,$$
$$L(\nu) = -\frac{\nu^2}{2} + \nu - \frac{1}{2} \qquad \text{pour} \quad \theta_1 \leqq \nu \leqq 1.$$

Il faudrait choisir θ_1 tel que $\varepsilon = 0$, mais nous aurons cependant une valeur convenable de θ_1 si, au moment d'intégrer nous admettons Y'' et λ constants sur tout le pas et par exemple égaux à leur valeur au début du pas; l'intégration est alors immédiate et nous trouvons

$$\boxed{\theta_1 = \frac{2}{3(1 - \lambda)}}, \qquad \text{avec} \quad \lambda = A \frac{Y'}{Y''}.$$

Condition d'optimisation : θ_1 devant être compris entre 0 et 1, il faut $\lambda < 1/3$.

Expression de λ en fonction des coefficients A et B de l'équation et de leurs dérivées :

$$\lambda = A \frac{(A' + A^2)y + B' + AB}{(A'' + 3AA' + A^3)y + 2A'B + BA^2 + B'' + AB'}.$$

Exemples. — Sur les deux exemples choisis, y a été calculé une première fois en prenant θ_1 constant égal à sa valeur au début du premier pas, puis y a été calculé en adaptant chaque fois θ_1 au début des pas, ce qui donnait une précision bien meilleure.

1° $y' = \dfrac{(2t-1)}{t} y + 1$, $y(1) = 1,5$, $h = 0,1$, $\theta_1 = \dfrac{t^2 - y}{3t[2t^2(1-t) - y(2t^2 - 3t + 2)]}$.

t.	Valeur de θ_1.	$\theta_1 = 0,11$.	θ_1 adapté.	y exact.
1..........	0,11000	1,50000	1,50000	1,50000
1,1........	0,07554	1,76241	1,76241	1,76241
1,2........	0,05291	2,04942	2,04945	2,04946
1,3........	0,03815	2,36078	2,36084	2,36086
1,4........	0,02825	2,69631	2,69642	2,69644
1,5........	0,02142	3,05590	3,05607	3,05609
2,0........	0,00700	5,21247	5,21301	5,21306
2,5........	0,00307	7,96395	7,96498	7,96503
3,0........	0,00160	11,30870	11,31029	11,31037
3,5........	0,00093	15,24608	15,24833	15,24844
4,0........	0,00059	19,77579	19,77880	19,77893

2° $y' = \dfrac{2}{t+1} y + (t+1)^3$, $y(0) = -32$, $h = 0,1$, $\theta_1 = \dfrac{4}{1 - \dfrac{2y}{(t+1)^4}}$.

t.	Valeur de θ_1.	$\theta_1 = 0,0615$.	θ_1 adapté.	y exact.
0..........	0,06150	− 32,0000	− 32,0000	− 32,0000
0,1........	0,07446	− 38,5930	− 38,5930	− 38,5929
0,2........	0,08861	− 45,7637	− 45,7633	− 45,7631
0,3........	0,10399	53,4983	− 53,4971	− 53,4969
0,4........	0,12061	− 61,7819	− 61,7795	− 61,7792
0,5........	0,13846	− 70,5983	− 70,5942	− 70,5937
1,0........	0,24615	−122,022	−122,001	−122,000
1,5........	0,38461	−183,648	−183,596	−183,594
2,0........	0,55383	−252,106	−252,004	−252,000
2,5........	0,75383	−323,271	−323,100	−323,093
3,0........	0,98459	−392,270	−392,008	−392,000

(*) Séance du 12 août 1963.

(1) J. KUNTZMANN, *Méthodes numériques. Interpolation. Dérivées.*

(2) J. KUNTZMANN et F. CESCHINO, *Problèmes différentiels de conditions initiales.*

ÉLECTRICITÉ. — *Utilisation de l'enregistrement sur bande magnétique pour l'étude des harmoniques d'un réseau de distribution alternatif.* Note (*) de MM. **Pierre Josserand**, **Pierre Djian** et **Élie Babani**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs décrivent une méthode permettant d'enregistrer en n'importe quel point d'un réseau alternatif la forme de la tension ou du courant en comprimant la dynamique du signal; un processus simple permet *a posteriori* d'obtenir des valeurs absolues et de suivre leur évolution dans le temps.

La méthode décrite ci-dessous a été mise au point pour pouvoir étudier les causes de claquage des batteries de condensateurs destinées à améliorer le facteur de puissance des installations défectueuses. Le mode de branchement des transformateurs d'alimentation qui est fonction à un instant donné de la puissance distribuée par le réseau peut conduire en présence de ces condensateurs à la réalisation de circuits accordés susceptibles d'aggraver la distorsion par renforcement de la tension ou du courant d'un harmonique de rang n.

L'enregistreur magnétique permet en principe par l'intermédiaire de transformateurs d'intensité ou de potentiel d'enregistrer pendant une durée de plusieurs heures le signal qui pourra être ensuite étudié en laboratoire à l'aide d'un analyseur d'onde. En pratique, la méthode n'est pas directement applicable, en effet entre l'amplitude du fondamental à 50 Hz et celle d'un harmonique de rang n, la dynamique pour un réseau non perturbé est supérieure à 40 dB; dans ces conditions, l'enregistrement peut conduire soit à la saturation du ruban magnétique par le fondamental se traduisant par l'apparition d'harmoniques susceptibles de fausser complètement la mesure, soit à l'enregistrement d'un signal tel que l'harmonique de rang n ne pourra être extrait du bruit de fond.

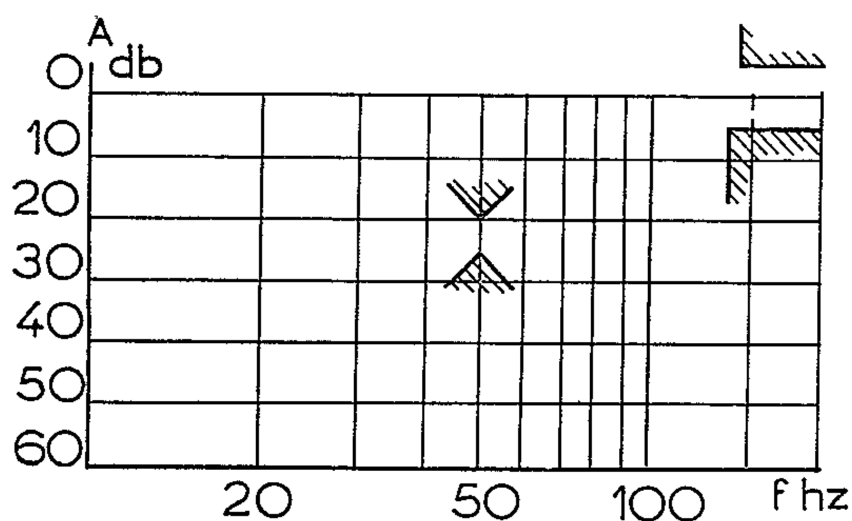


Fig. 1.

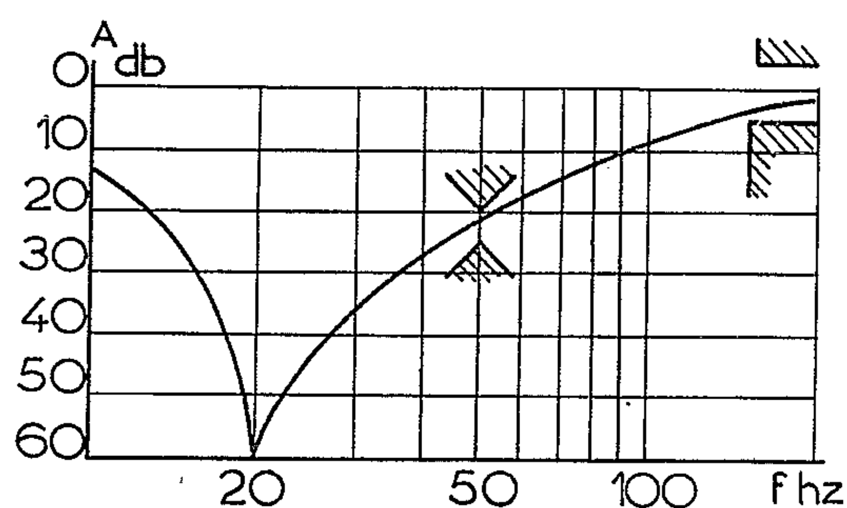


Fig. 2.

La méthode consiste à utiliser un filtre dont la forme idéale correspondrait au gabarit de la figure 1, l'harmonique n° 2 étant généralement

inexistant. Les selfs sont à exclure d'un tel montage en raison de leur tendance à favoriser la distorsion et de leur volume prohibitif aux fréquences considérées; les cellules RC passe haut dont la pente ne peut excéder 6 dB par octave affectent l'harmonique 3 d'un affaiblissement trop important, les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide d'un filtre en double T réglable dont la fréquence de réjection maximale se situe aux environs de 20 Hz (*fig.* 2).

Un étalonnage global, enregistrement lecture à travers le filtre double T(1) et un atténuateur (2) est réalisé comme l'indique la figure 3, les mesures obtenues (A) comparées à l'analyse directe du signal (B) permettent de fixer les termes correctifs dont chaque harmonique devra être affecté à la lecture, compte tenu du filtre ainsi que de la caractéristique de fréquence de l'enregistreur. Ce dernier travaille avec une dynamique pouvant être inférieure à 20 dB, ce qui autorise encore des variations exceptionnelles du signal de proportions notables. La seule qualité exigible de l'enregistreur est un taux de pleurage et de scintillation aussi faibles que possible.

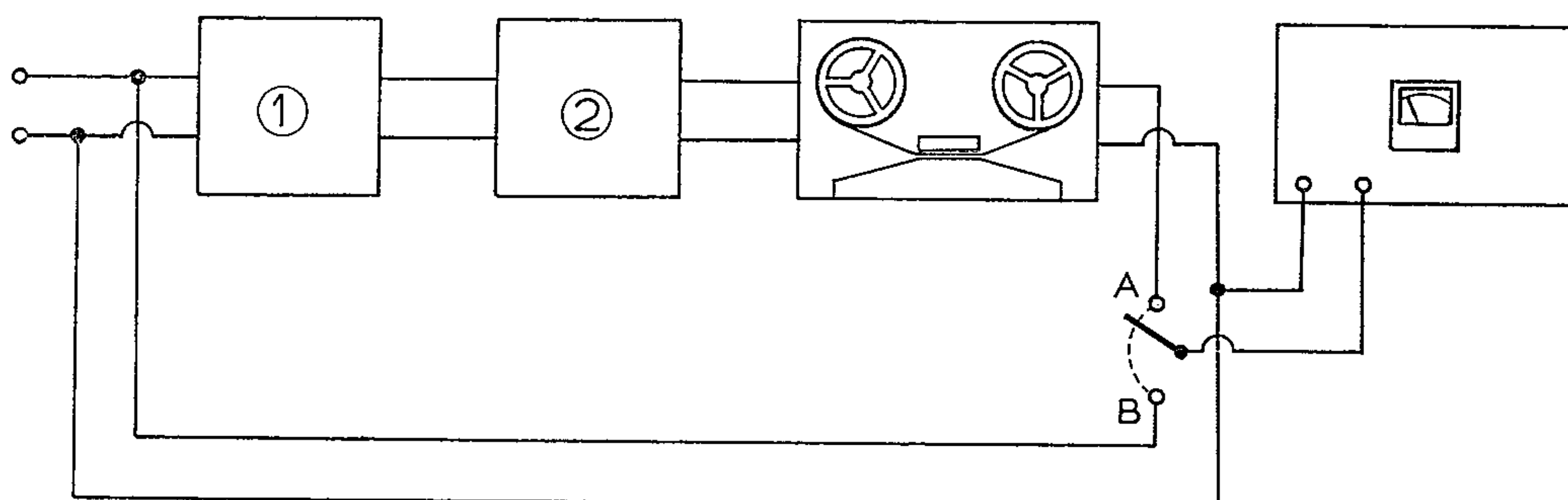


Fig. 3.

Enfin, sur la même bande magnétique, on peut enregistrer simultanément, un signal horaire, et des signaux rendant compte de la mise en service des transformateurs d'un poste de distribution donné, l'exploitation de la bande et la recherche des accidents peut alors se faire au laboratoire à l'aide de l'analyseur d'onde, appareil souvent délicat et peu transportable.

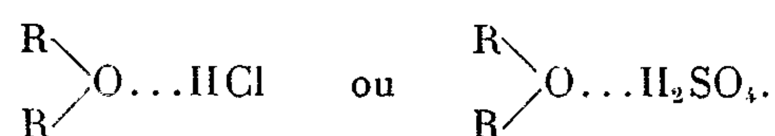
(*) Séance du 5 août 1963.

(*Laboratoire d'électronique et haute fréquence E. N. S. E. E. M. T., Toulouse.*)

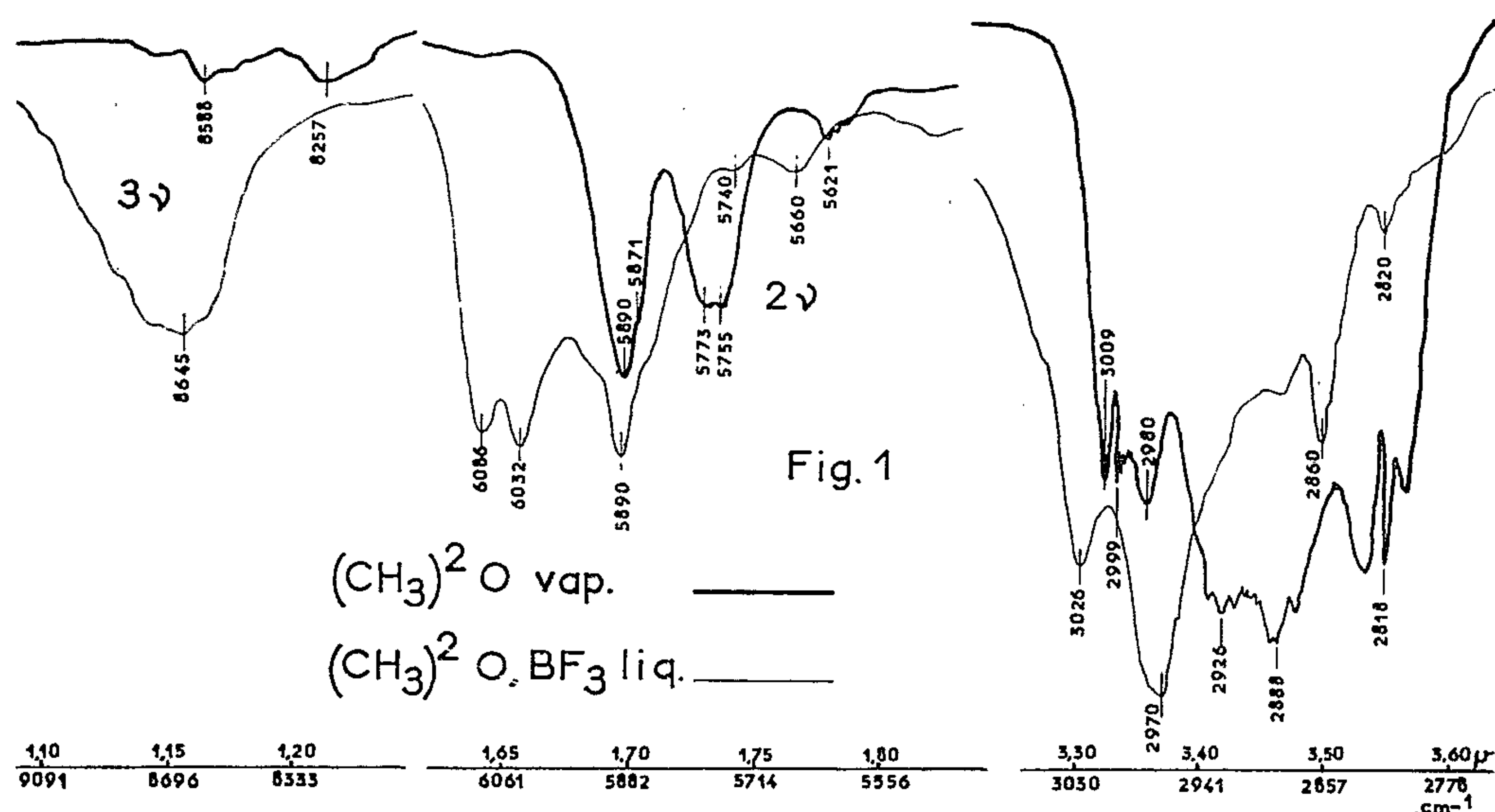
SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Perturbation des fréquences infrarouges* ν (CH) *et de leurs harmoniques par les orbitales des atomes d'oxygène voisins.* Note de Mme **Éliane Taillandier** et M. **Marc Taillandier**, présentée par M. Jean Lecomte.

La perturbation des vibrations de fréquences ν (CH), 2 ν (CH), 3 ν (CH) dans les éthers, est attribuée aux orbitales libres des atomes d'oxygène. Elle disparaît par complexation avec BF_3. Dans les amines, l'azote joue un rôle analogue à celui de l'oxygène dans les éthers. Les phénomènes observés dans les aldéhydes sont à rapprocher des précédents.

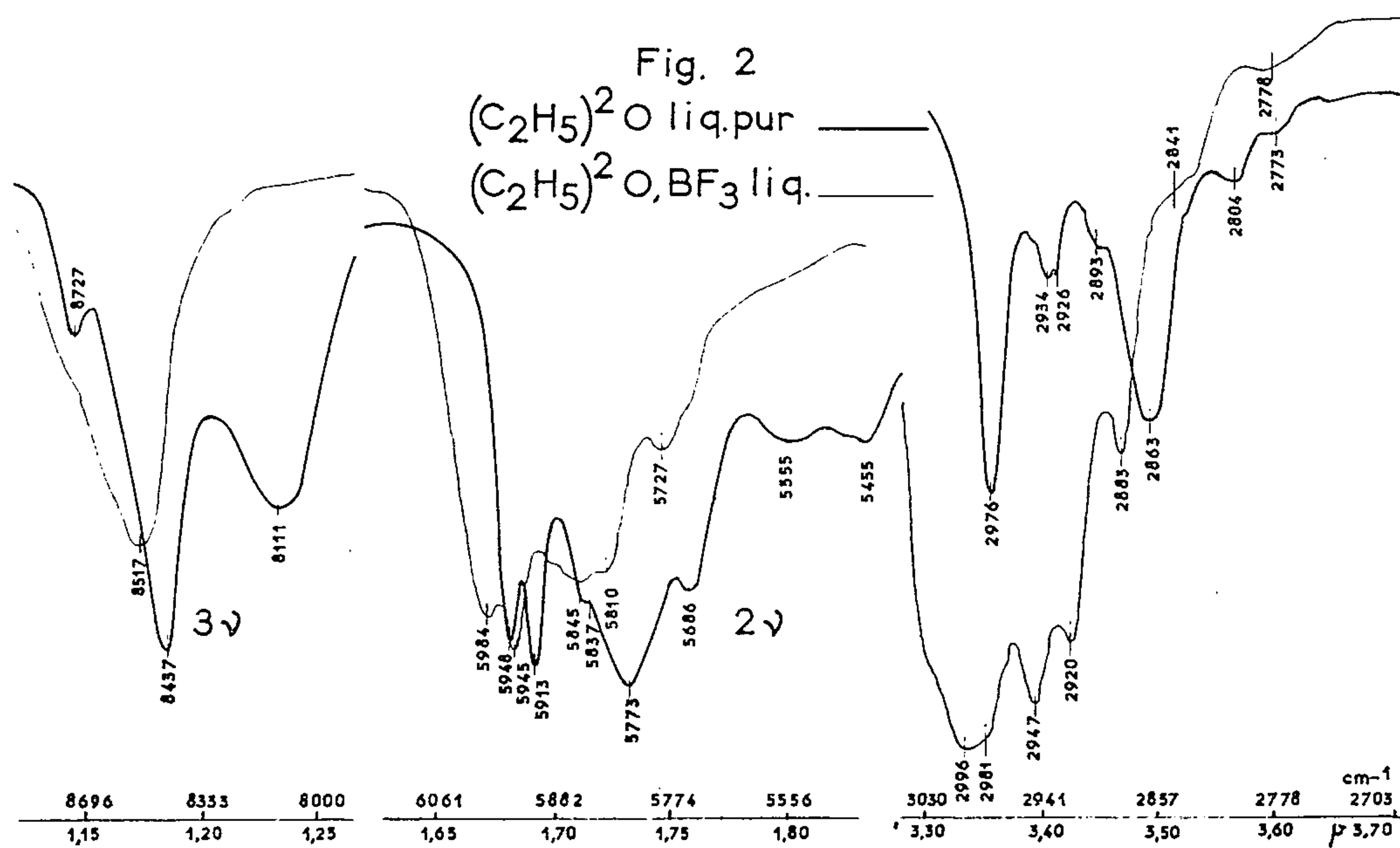
La présence d'un atome d'oxygène (ou d'azote) au voisinage d'un groupement CH_3, CH_2 ou CH modifie le spectre d'absorption des vibrations ν (CH) et de leurs harmoniques 2 ν, 3 ν, 4 ν. Pour des raisons techniques, M. et R. Freymann (1) et L. Szobel (2) étudièrent seulement les fréquences harmoniques 3 ν (CH) et 4 ν (CH) de divers éthers-oxydes et acétals. Ceux-ci présentent, dans le massif des harmoniques 4 ν (CH), des fréquences anormalement basses, désignées par 4 ν (CH > O). M. et R. Freymann et J. Guéron [(1), (3)], puis L. Szobel (2), montrèrent que ces fréquences perturbées disparaissent par formation des composés d'addition

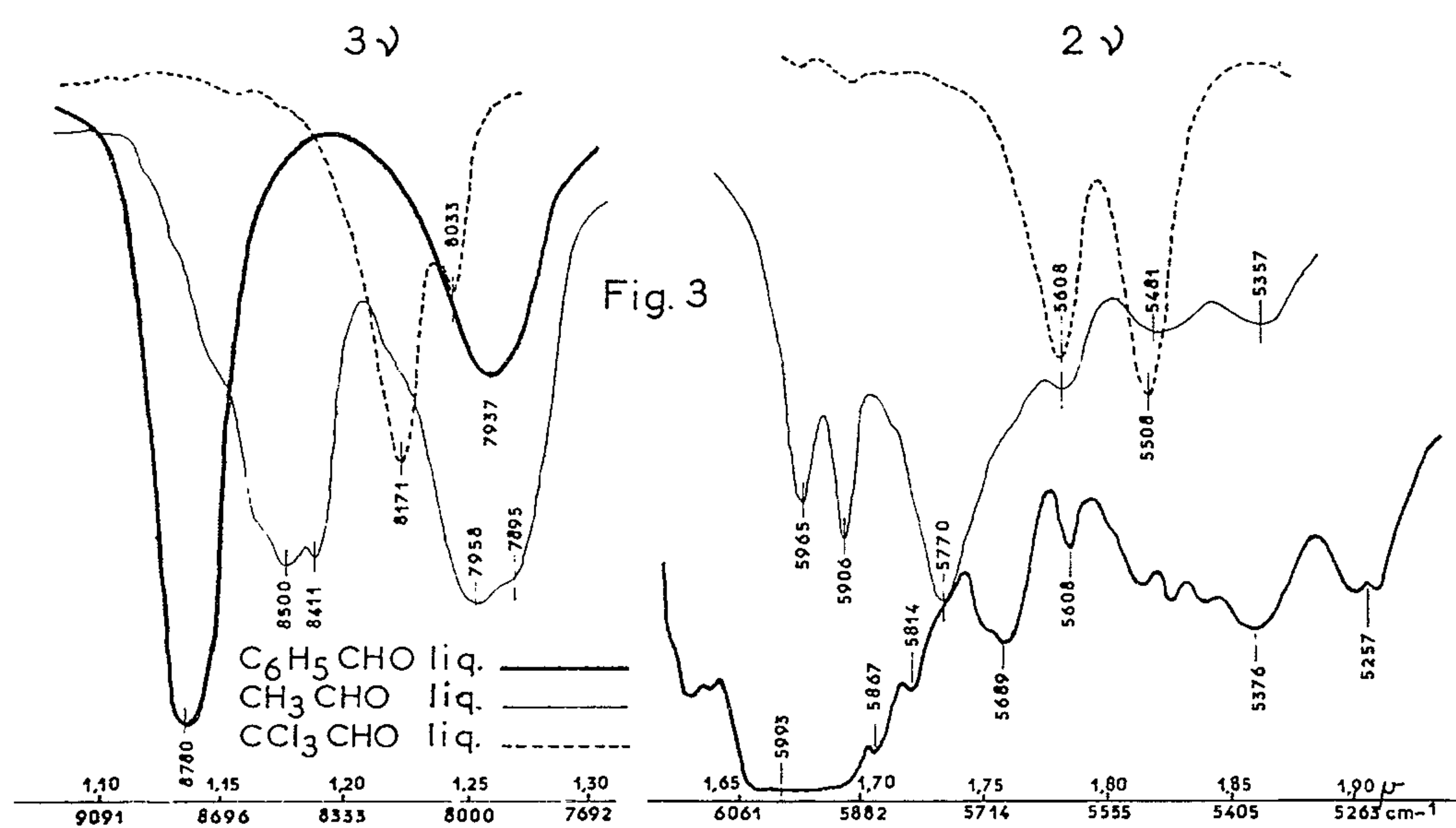


Pour 2 ν (CH) de l'éther diéthylique, G. Gauthier (4) reprend les travaux précédents, et A. Terenin et coll. (5) utilisent la formation de complexes



avec $AlBr_3$ et $SnCl_4$. Dans la région des fondamentaux uniquement, divers auteurs [(6), (7), (8)] et, récemment, J. P. Perchard (9) mettent en relief l'influence de l'atome porteur O ou N du groupement méthyle.



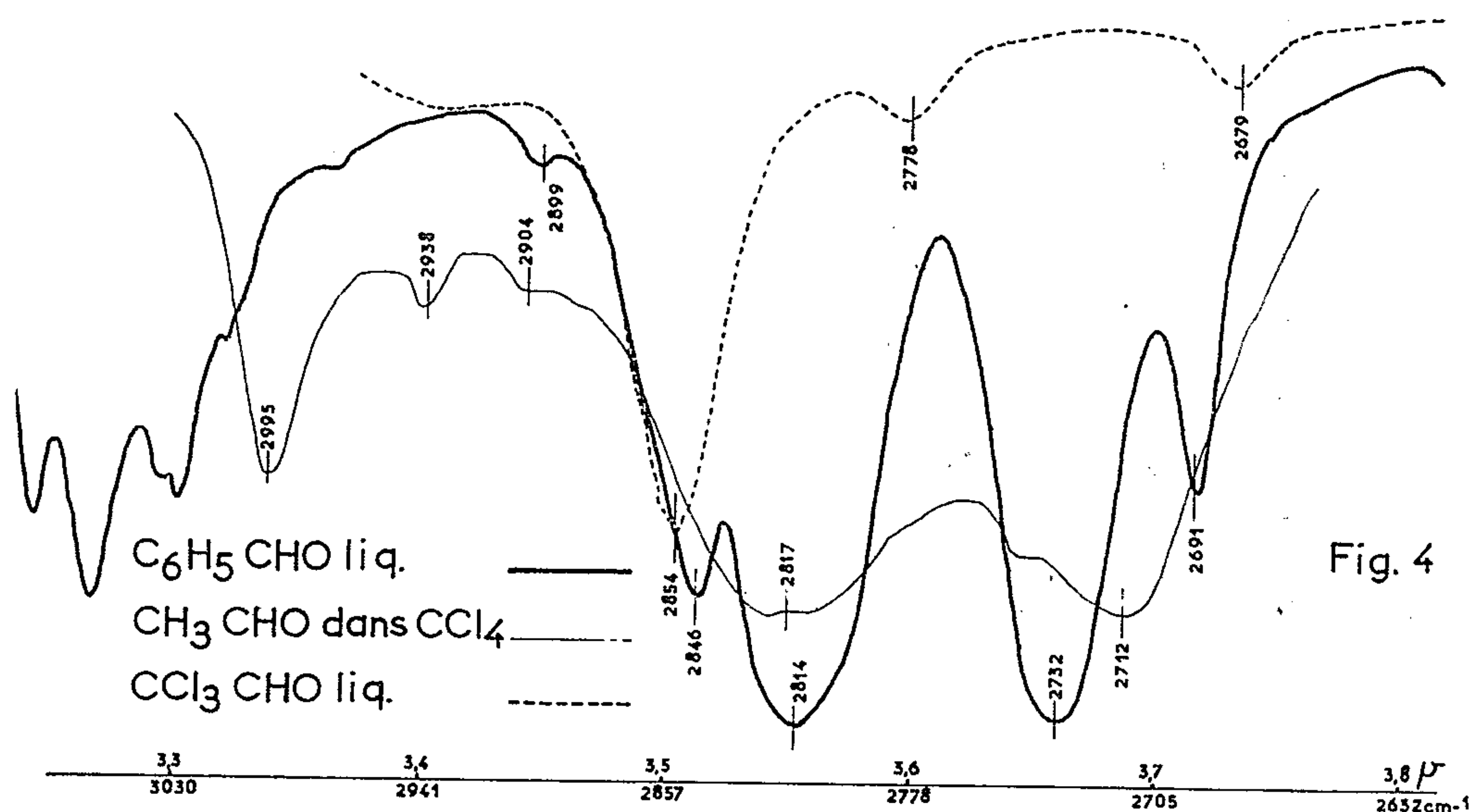


Nous souhaitons apporter, par cette Note préliminaire, un nouveau mode d'approche du problème :

1° Il convient désormais, grâce aux progrès de l'appareillage, d'utiliser simultanément les données des fréquences ν, 2ν, 3ν, ..., et non pas

seulement les unes les autres. Signalons toutefois les difficultés propres à l'harmonique 2ν (CH), compliqué par la présence de nombreuses combinaisons intenses (*voir fig.* 1 et 2).

2° Plus efficace et moins contestable que la complexation par HCl et SO_4H_2 [ces derniers présentant de larges bandes d'absorption au voisinage de ν (CH) et 2ν (CH)], la fixation de BF_3 sur l'oxygène des éthers nous a permis de faire diminuer l'intensité des bandes perturbées en les déplaçant vers les hautes fréquences (*fig.* 1 et 2).



3° Non seulement le groupe méthyle, mais aussi les groupes éthyle, propyle, isopropyle, butyle, liés à l'oxygène, sont perturbés. Ce phénomène est encore plus général, et nous montrerons ultérieurement que les vibrateurs CH des amines subissent des perturbations analogues à ceux des éthers de même chaîne carbonée. Enfin, pour les aldéhydes, les figures 3 et 4 mettent en évidence l'influence prépondérante de l'oxygène sur les vibrations du CH aldéhydique; nous développons actuellement cette étude.

4° Pour interpréter nos premiers résultats, nous partons de l'hypothèse de R. Freymann, reformulée par J.-P. Perchard [(1) et (9)] : il y a dans les éthers, les amines, les aldéhydes, perturbations d'oscillateurs CH par le doublet libre de l'oxygène ou de l'azote. Les acides forts, BF_3 accepteur d'électrons, modifiant l'état d'hybridation de l'oxygène, suppriment la cause de la perturbation.

Rappelons que les spectres de résonance magnétique nucléaire (10) ne mettent en évidence dans le CH_3 des éthers, qu'un seul type de proton.

(1) M. et R. FREYMANN, *Cahiers de Physique*, 14, 1943, p. 49.
(2) L. SZOBEL, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 315, 347 et 834.
(3) R. FREYMANN et J. GUÉRON, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 859.
(4) G. GAUTHIER, *Thèse*, Paris, 1951; *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1138.
(5) A. TERENIN, W. FILIMONOW, D. BYSTROW, *Z. Elektrochem.*, 1958, p. 180-188.
(6) H. B. HENBEST, G. D. MEAKINS, B. NICHOLLS et A. A. WAGLAND, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1462.
(7) R. D. HILL et G. D. MEAKINS, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 760.
(8) J. T. BRAUNHOLTZ, E. A. V. EBSWORTH, F. G. MANN et N. SHEPPARD, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2780.
(9) J.-P. PERCHARD, *Thèse*, Paris, 1963.
(10) Mme M. MARTIN, *Thèse*, Paris, 1961.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne, Département infrarouge.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Absorption et pouvoir réflecteur de couches minces de tellure non exposées à l'air, entre* 2 *et* 13 eV. Note de M. **Henri Merdy**, Mme **Sonja Robin-Kandare** et M. **Jean Robin**, présentée par M. Jean Lecomte.

On mesure la transmission et le pouvoir réflecteur de couches minces de tellure non exposées à l'air. On essaie ensuite d'interpréter la courbe d'absorption à partir du schéma réduit des bandes d'énergie.

Deux travaux relativement récents ont été faits sur l'absorption du tellure à partir des mesures de transmission des couches minces, préparées par évaporation thermique et exposées à l'air avant les mesures optiques : ce sont ceux de Lisica et Cvelih (1) dans le visible et ceux de Mme Rodin (2) dans l'ultraviolet.

En ce qui concerne le pouvoir réflecteur, des mesures ont été faites, d'une part sur des couches préparées par pulvérisation cathodique, par Hulburt (3), entre 3,3 et 6,5 eV, et d'autre part, sur des couches préparées par évaporation thermique, par Sabine (4) entre 2,4 et 31 eV et par Rustgi et coll. (5) entre 8 et 24 eV.

Nous avons effectué des mesures d'absorption entre 2 et 13 eV, et des mesures de pouvoir réflecteur entre 4 et 13 eV, sur des couches minces de tellure non exposées à l'air, afin d'éviter une éventuelle oxydation et une adsorption de gaz à la surface de celles-ci.

Les couches utilisées ont été préparées sous un vide de 10^{-5} mm de mercure, à partir d'un creuset en quartz chauffé par une résistance de tungstène. La condensation des vapeurs de tellure se fait sur des supports en fluorure de calcium, en quartz ou en pyrex, suivant le domaine spectral étudié. La vitesse de formation des couches est de 100 à 150 Å/m. Cette vitesse se contrôle par un dispositif photoélectrique. Les couches obtenues cristallisent rapidement; elles sont très brillantes et de teinte pourpre en transmission.

L'épaisseur des couches est mesurée par microscopie interférentielle, à $\pm$ 15 Å près.

Nous avons mesuré la transmission des couches évaporées par rapport à la transmission de leur support. Les mesures ont été faites par spectrographie photométrique entre 2 et 8 eV, et par spectrographie photoélectrique entre 7 et 13 eV. Par la seconde méthode, nous avons également mesuré le pouvoir réflecteur de ces couches entre 4 et 13 eV, sous un angle d'incidence de 6°30'.

Dans la région spectrale allant du visible à l'ultraviolet, l'absorption du tellure est très importante et le coefficient d'absorption dépasse partout 5.10^5 cm^{-1}. De ce fait, nos mesures d'absorption n'ont pu être faites que sur des couches dont l'épaisseur était inférieure à 450 Å.

La courbe A (*fig.* 1) représente les résultats obtenus avec des couches d'environ 300 Å d'épaisseur. En partant des faibles énergies, on constate que l'absorption croît fortement pour atteindre deux maximums : un premier, relativement fort, vers 2,3 eV et un second, plus faible, à 2,90 eV. La courbe d'absorption passe ensuite par deux faibles minimums, situés à 4,95 et 5,90 eV, puis croît à nouveau pour former une bande comprenant trois maximums, situés à 7,80, 9,15 et 10 eV. Cette courbe d'absorption a été obtenue sans tenir compte de la différence des pertes de lumière par réflexion sur la couche et sur son support.

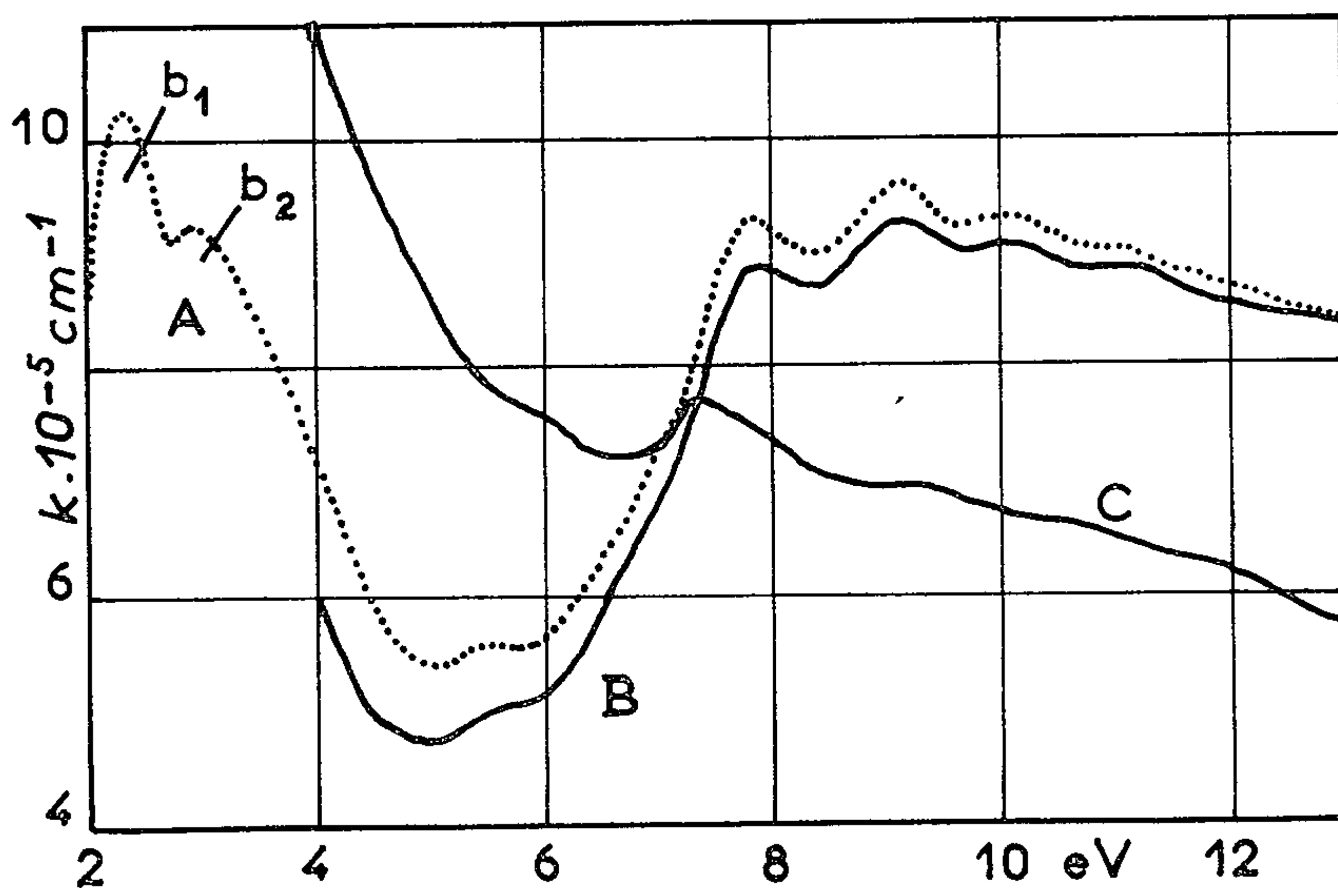


Fig. 1.

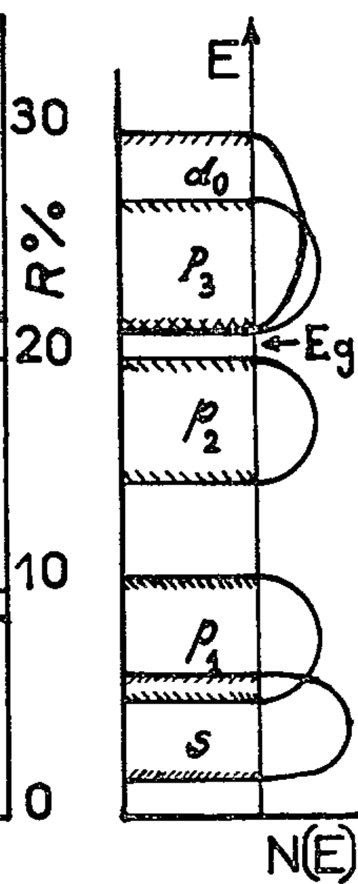


Fig. 2.

La courbe B représente la variation du coefficient d'absorption, entre 4 et 13 eV, obtenue en tenant compte de cette différence, c'est-à-dire des pertes de lumière par réflexion sur la couche et sur son support. On constate, sur cette courbe, que les pertes par réflexion entraînent une modification de la courbe d'absorption, qui devient importante au-dessous de 6 eV, en raison de l'augmentation du pouvoir réflecteur du tellure vers les faibles énergies.

Le pouvoir réflecteur du tellure est représenté par la courbe C. En partant des faibles énergies, le pouvoir réflecteur décroît et passe par un minimum vers 6,7 eV, puis par un maximum vers 7,3 eV. Il continue à décroître ensuite jusqu'à 13 eV, en marquant un léger palier vers 9 eV.

A la suite de travaux théoriques, Reitz (6) et Gaspar (7) ont donné chacun un schéma des bandes d'énergie dans le tellure. Le schéma réduit de Reitz montre que les bandes, provenant des états 5 p et 5 d de l'atome libre, pourraient, à l'état solide, être nettement séparées en trois bandes p_1, p_2, p_3 et en cinq bandes d dont la plus basse est la bande d_0. Au zéro absolu, les bandes p_1 et p_2 sont complètement remplies d'élec-

trons; la bande supérieure p_3 est vide. Les calculs de Reitz n'ont pas permis à celui-ci de décider si le bas de la bande de conduction doit être attribué au bord inférieur de la bande p_3 ou à celui de la bande d_0. Gaspar a proposé un schéma selon lequel les bandes p_1 et p_2 se recouvriraient partiellement, tandis que p_3 se trouverait à l'intérieur d'une large bande d, dont le bord inférieur constituerait le bas de la bande de conduction.

On peut rapprocher nos résultats expérimentaux des schémas théoriques de Reitz et de Gaspar. Sur notre courbe d'absorption (*fig.* 1, courbe A), on observe deux groupes de bandes d'absorption qui doivent très probablement provenir des transitions entre les bandes p inférieures (p_1 et p_2) et la bande de conduction. La largeur du minimum (3 eV), qui sépare ces deux groupes de bandes d'absorption, montre que p_1 et p_2 sont séparées, conformément aux résultats de Reitz. Le premier groupe de discontinuités d'absorption peut être considéré comme résultant de la superposition de deux bandes b_1 et b_2. D'autre part, la largeur de la bande d'énergie p_3, qui, avec d_0, constitue la bande de conduction, a été évaluée à 2 eV par Givens et coll. ([8]). Si l'on suppose que la largeur de la bande p_2 est aussi de 2 eV et que la densité des niveaux d'énergie N (E) devient maximale au centre de la bande, et si l'on tient compte de ce que la largeur de la bande interdite E_g est de l'ordre de 0,3 eV, le maximum d'absorption pour les transitions $p_2 \rightarrow p_3$ devrait se trouver à 2,3 eV. Nous pouvons donc attribuer la bande d'absorption b_1, dont le maximum se trouve précisément à 2,3 eV, aux transitions $p_2 \rightarrow p_3$. Un raisonnement analogue nous conduit à attribuer la bande b_2 aux transitions $p_2 \rightarrow d_0$.

Sachant que la bande p_3 doit être plus étroite que la bande d_0 ([7]), dans laquelle la densité des niveaux d'énergie est plus faible, et que les deux bandes b_1 et b_2 ont, vers les faibles énergies, une pente très grande (le coefficient d'absorption k étant de l'ordre de 5.10^5 cm^{-1} à 2 eV et voisin de zéro à 0,35 eV), on peut considérer que les bords d'absorption des bandes b_1 et b_2 doivent être très voisins, les bords inférieurs des bandes p_3 et d_0 constituant alors le fond de la bande de conduction.

Le second groupe de discontinuités correspondrait aux transitions $p_1 \rightarrow p_3$, $p_1 \rightarrow d$ chevauchant avec les transitions $s \rightarrow p_3$, $s \rightarrow d$, ce qui serait en accord avec l'hypothèse de Reitz, selon laquelle la plus basse des bandes p recouvrirait en partie la bande s.

Nos résultats expérimentaux nous permettent donc de proposer le schéma simplifié des bandes d'énergie du tellure représenté figure 2, lequel tient compte de ce qui, dans les schémas théoriques de Reitz et Gaspar, est en accord avec l'expérience. Sur ce schéma, les bandes d_0 et p_3, superposées, constituent la bande de conduction (les quatre autres bandes d n'ont pas été représentées). La bande de valence est constituée par les bandes p_2 et p_1, séparées l'une de l'autre, et par la bande s provenant des états atomiques $5s$, la bande p_1 se recouvrant partiel-

lement avec la bande *s*. Il est difficile de préciser la largeur de l'ensemble de la bande p_1, *s* car l'indice d'absorption décroît lentement vers les grandes énergies et il ressort des travaux de Rustgi et coll. ([5]), qui ont mesuré la transmission des couches minces de tellure entre 15 et 28 eV, que le tellure ne devient nettement plus transparent qu'à partir d'environ 24 eV. Sur la droite de la figure 2, les arrondis schématisent la distribution des états d'énergie à l'intérieur de chaque bande.

([1]) M. P. LISICA et N. G. CVELIH, *Optika i Spectroskopija*, 4, 1958, p. 373.
([2]) S. ROBIN-KANDARE, *Thèse*, Paris, 1959.
([3]) E. O. HULBURT, *Astrophys. J.*, 42, 1915, p. 205.
([4]) G. B. SABINE, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1064.
([5]) O. P. RUSTGI, W. C. WALKER et G. L. WEISSLER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 51, 1961, p. 1357.
([6]) J. R. REITZ, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1233.
([7]) R. GASPAR, *Acta Phys. Hung.*, 27, 1957, p. 289.
([8]) M. P. GIVENS, C. J. KOESTER et W. L. GOFFE, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1112.

(*Laboratoire de Physique,*
Faculté des Sciences, Dakar, République du Sénégal.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Nouveaux résultats relatifs à l'étude cristallographique des sulfures, séléniures et tellurures* L_2X_3 *des éléments des terres rares, de l'yttrium et du scandium.* Note (*) de MM. **Jean Flahaut**, **Louis Domange**, Mlle **Micheline Guittard**, Mmes **Marie-Paule Pardo** et **Madeleine Patrie**, présentée par M. Georges Chaudron.

Avant de donner une vue d'ensemble des types cristallins des composés L_2X_3 (L = terre rare, yttrium, scandium; X = soufre, sélénium, tellure), nous présenterons les propriétés cristallines d'un certain nombre de composés qui n'ont encore jamais fait l'objet de descriptions.

Nous avons précédemment montré [(1), (2)] que les séléniures sont cubiques du type Th_3P_4 (ou γ), du lanthane au samarium, orthorhombiques, vraisemblablement du type Sb_2S_3, pour le gadolinium et le dysprosium, et d'un type non encore connu pour l'erbium et l'yttrium. D'autre part, parmi les tellurures L_2Te_3 (3), seuls le lanthane, le cérium et le praséodyme possèdent le type Th_3P_4. Les autres tellurures n'ont pas jusqu'ici été identifiés.

Dans le but de simplifier cet exposé, nous désignerons par η le type orthorhombique et par ζ le type inconnu auquel appartiennent Y_2Se_3 et Gd_2Se_3.

Les tellurures Nd_2Te_3 et Gd_2Te_3 sont isomorphes, et leurs diagrammes de diffraction de rayons X ont le même aspect que ceux des séléniures Gd_2Se_3 et Dy_2Se_3 (2). Ils peuvent s'interpréter de la même façon, et appartiennent donc au type η. Le réseau est orthorhombique, avec les paramètres suivants :

Nd_2Te_3 :

$a = 12{,}16$ Å; $b = 11{,}93$ Å; $c = 4{,}37$ Å; $d_{cal} = 7{,}02$ g/cm³; $d_4^0 = 6{,}94$;

Gd_2Te_3 :

$a = 11{,}98$ Å; $b = 11{,}75$ Å; $c = 4{,}29$ Å; $d_{cal} = 7{,}66$ g/cm³; $d_4^0 = 7{,}42$.

Nous avons pu isoler dans l'une de ces préparations de très petits cristaux. Bien qu'ils ne présentent pas les qualités voulues pour une étude cristallographique approfondie, ils ont permis de confirmer les indices attribués aux raies du diagramme de poudre, et les paramètres proposés. Une étude structurale complète n'est pas pour le moment possible, mais d'après les analogies observées dans les intensités des raies, il semble bien se confirmer que le type η soit identique au type Sb_2S_3 (4).

Les séléniures Yb_2Se_3, Lu_2Se_3 et Sc_2Se_3, et les tellurures Dy_2Te_3, Er_2Te_3 et Y_2Te_3 possèdent des diagrammes de rayons X très comparables, se rattachant directement à ceux des séléniures Er_2Se_3 et Y_2Se_3 (3) et appartenant donc au type ζ. Rappelons que les diagrammes de tous ces corps

possèdent un groupe de raies intenses caractéristiques d'un réseau cubique à faces centrées. De nombreuses raies faibles accompagnent ces raies fortes, et il ne nous a pas été possible de définir le réseau réel. C'est pourquoi nous continuerons à caractériser ces corps à l'aide du paramètre du pseudo-réseau cubique. Ce réseau subit dans tous les séléniures, et le sulfure de scandium que nous avons également étudié, une très légère déformation qui se manifeste par la division des raies aux grands angles en plusieurs raies extrêmement voisines. Pour ces derniers corps, on ne peut donner qu'une valeur approchée du paramètre du pseudo-réseau cubique. Au contraire, pour les tellurures, le pseudo-réseau reste exactement cubique :

Sc_2S_3, $a \approx 5,18$ Å ; Yb_2Se_3, $a \approx 5,66$ Å ;
Lu_2Se_3, $a \approx 5,62$ Å ; Sc_2Se_3, $a \approx 5,42$ Å ;
Dy_2Te_3, $a = 6,115$ Å ; Y_2Te_3, $a = 6,114$ Å ; Er_2Te_3, $a = 6,067$ Å.

Le tableau I schématise la répartition des types cristallins, en classant les éléments L d'une part, et les éléments X d'autre part, dans l'ordre des rayons ioniques décroissants. L'europium ne figure pas sur ce tableau car il ne donne pas de combinaisons de formule Eu_2X_3. Nous n'avons pas étudié les autres éléments des terres rares, ainsi que les tellurures des trois derniers éléments du tableau.

Tableau I.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Y	Er	Yb	Lu	Sc
Te		γ		η		η		ζ		?	?	?
Se			γ			η				ζ		
S		β	γ	α				δ		ε		ζ

Les sept types cristallins rencontrés parmi ces composés possèdent les caractères suivants :

Type α : Observé seulement chez les sulfures (du Ce au Dy). Il est stable aux basses températures. Sa structure est inconnue ([5]).

Type β : Également particulier aux sulfures (du La au Nd). Il est stable à température plus élevée que le précédent. Sa structure est également inconnue ([5]). Ces deux phases se transforment irréversiblement, par chauffage, en la phase γ.

Type γ : Cubique du type Th_3P_4. Cette phase s'observe dans un domaine étendu de compositions, limité d'un côté par les composés L_3X_4, et de l'autre par les composés L_2X_3. Pour la composition L_2X_3, cette phase se

rencontre chez les sulfures (du La au Gd) ([5]), chez les séléniures (du La au Sm) ([4]), chez les tellurures (du La au Pr) ([3]). Elle est stable dans un grand domaine de températures. Pour le sulfure de dysprosium, les séléniures de gadolinium et de dysprosium, les tellurures de néodyme et de samarium, la solution solide de ce type atteint généralement la composition inférieure L_3X_4, mais ne va pas jusqu'à la composition supérieure L_2X_3. Ces domaines non stœchiométriques, voisins mais distincts des composés L_2X_3, sont figurés en pointillé dans le tableau I.

Type δ : Monoclinique, de structure inconnue. Est seulement observé chez Er_2S_3, Y_2S_3 et Dy_2S_3 ([5]).

Type ε : Hexagonal, de structure inconnue, observé seulement chez Yb_2S_3 ([6]) et Lu_2S_3 ([7]).

Type ζ : De structure inconnue, en cours d'étude. Il possède des représentants chez les sulfures avec Sc_2S_3, chez les séléniures (de Y à Sc) et chez les tellurures (à partir du dysprosium et probablement jusqu'à la fin de la série).

Type η : Orthorhombique, probablement identique au type Sb_2S_3. Il est observé au centre de la série chez les séléniures (Gd et Dy) et les tellurures (Nd et Gd).

Les sulfures ont un comportement qui se caractérise par un polymorphisme fréquent et par l'originalité des types structuraux α, β, δ et ε. Par contre, les séléniures et les tellurures ont des comportements parallèles, puisqu'on y relève uniquement les trois mêmes phases γ, η et ζ.

Le tableau I met en évidence une nette localisation des types structuraux, qui fait prévoir l'intervention des dimensions ioniques. Dans l'exposé qui suit, nous ne retiendrons que les types cristallins fondamentaux correspondant à la stabilité des composés L_2X_3 dans un large domaine de températures : ceci élimine les types α et β des sulfures.

TABLEAU II.

	La 1,10	Ce 1,065	Pr 1,05	Nd 1,025	Sm 0,99	Gd 0,965	Dy 0,93	Y 0,92	Er 0,90	Yb 0,88	Lu 0,87	Sc 0,76
Te 2,12	1,93	1,99	2,02	2,07		2,20	2,28	2,31	2,36			
(2,03)	(1,85)	(1,91)	(1,93)	(1,98)		(2,10)	(2,18)	(2,21)	(2,26)			
						η				ζ		
Se 1,93	1,76	1,82	1,84	1,89	1,95	2,01	2,08	2,10	2,15	2,20	2,22	2,55
		γ						δ		ε		
S 1,82	1,66	1,71	1,74	1,78	1,84	1,89	1,96	1,98	2,02	2,07	2,10	2,40

Dans le tableau II nous avons calculé les rapports des rayons ioniques de l'anion au cation, en utilisant les valeurs des rayons indiquées sous les symboles des éléments. Ces rapports présentent les plus faibles valeurs

avec la phase γ, et les plus grandes avec la phase ζ. Mais il n'est possible de donner des limites précises à ces rapports que dans les séries des sulfures et des séléniures. La phase γ ne s'observe dans ces deux séries que pour des rapports inférieurs à 1,95 environ, et la phase ζ pour des rapports supérieurs à 2,10. Entre 1,95 et 2,10 se situent des phases de natures diverses : δ et ε pour les sulfures, η pour les séléniures. Pour les tellurures, les valeurs des rapports calculées à l'aide du rayon ionique classique du tellure sont plus élevées que celles évaluées précédemment pour les mêmes phases. Il faut pour rétablir l'accord recourir à un rayon plus petit pour l'ion Te^{-2}. La valeur 2,03 Å semble bien convenir (valeurs entre parenthèses du tableau II). Les limites de stabilité des phases γ et ζ gardent alors les mêmes valeurs que précédemment. Il est de plus possible de définir le domaine d'existence de la phase η, qui se situe entre les rapports 1,98 et 2,10.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

[1] A. Benacerraf et Mlle M. Guittard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2012.

[2] Mlle M. Guittard, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 427.

[3] Mme M. P. Pardo, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1793.

[4] L'analogie présentée par les diagrammes des séléniures Gd_2Se_3 et Dy_2Se_3 avec les tellurures Nd_2Te_3 et Gd_2Te_3 permet d'étendre à ces derniers les conclusions précédentes. Or les indices déterminés à l'aide des cristaux des tellurures conduisent à des valeurs des paramètres c différentes de celles publiées précédemment [2], tandis que les paramètres a et b restent identiques :

Gd_2Se_3 :

$$a = 11{,}18\ \text{Å}; \quad b = 10{,}98\ \text{Å}; \quad c = 4{,}05\ \text{Å}; \quad d_{\text{cal}} = 7{,}39; \quad d_4^0 = 6{,}90;$$

Dy_2Se_3 :

$$a = 11{,}10\ \text{Å}; \quad b = 10{,}88\ \text{Å}; \quad c = 4{,}01\ \text{Å}; \quad d_{\text{cal}} = 7{,}70 \quad d_4^0 = 7{,}41.$$

[5] M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, Mme M. Patrie et Mlle M. Guittard, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 221.

[6] J. Flahaut, L. Domange, Mlle M. Guittard et J. Loriers, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 102.

[7] Les paramètres du sulfure de lutécium n'ont pas, à notre connaissance, été publiés. Nous avons mesuré $a = 6{,}73$ Å; $c = 18{,}21$ Å; $c/a = 2{,}706$.

CHROMATOGRAPHIE. — *Premiers essais de chromatographie en couches minces, à l'aide de plusieurs couches successives, de nature différente et juxtaposées sur la même plaque de verre.* Note de MM. **Jean-Albin Berger**, **Gaston Meyniel**, **Paul Blanquet** et Mme **Jacqueline Petit**, transmise par M. René Fabre.

Description d'un nouveau procédé d'analyse chromatographique, fondé sur l'utilisation de plusieurs couches minces successives, de nature différente et juxtaposées sur la même plaque de verre. Application à des mélanges d'iodure et de molécules organiques halogénées (dérivés iodés de la tétrachlorofluorescéine et acides aminés thyroïdiens).

Dans une Note précédente (1), nous avons proposé l'emploi des résines échangeuses d'ions en chromatographie sur couches minces et relaté les premières séparations de composés minéraux et organiques réalisées à l'aide de ce procédé.

D'autres résultats expérimentaux ont été obtenus depuis; leur analyse complète, ainsi que l'exposé détaillé des techniques utilisées paraîtront prochainement dans un autre recueil (2).

Nous nous proposons, dans cette Note, de décrire un nouvel aspect de la chromatographie en couches minces, fondé sur l'utilisation de plusieurs couches successives, de nature différente et juxtaposées sur la même plaque de verre. En faisant appel ainsi, au cours d'une même opération, aux qualités respectives de plusieurs supports successifs, ce procédé permet de résoudre plus rapidement certains problèmes analytiques et d'effectuer des séparations chromatographiques, irréalisables à l'aide de couches minces, constituées par un support unique. Les expériences, que nous allons décrire, concernent des chromatographies mono-dimensionnelles, ascendantes ou descendantes, au cours desquelles le solvant traverse successivement deux couches juxtaposées. Il est également possible de réaliser des chromatographies bi-dimensionnelles, faisant appel à des supports différents en première et en seconde dimension et justiciables d'applications analytiques variées.

1. Technique. — La juxtaposition, sur la même plaque de verre et suivant une ligne parfaitement régulière, de deux couches minces de nature différente a été réalisée en modifiant l'appareil classique de E. Stahl (3) de la manière suivante : Le cylindre mobile intérieur est enlevé et le châssis extérieur sert de réservoir; deux disques en plexiglass obturent les ouvertures circulaires latérales; une cloison, en plexiglass également, de diamètre identique au diamètre intérieur du réservoir et prolongée par une languette taillée en biseau, permet l'aménagement de deux compartiments, de dimensions variables (*fig.* 1). Cette cloison, qui présente ainsi une arête rectiligne très fine, au contact de la plaque de verre, assure l'étanchéité

nécessaire entre les deux compartiments et la juxtaposition très régulière des deux couches.

Le procédé d'étalement diffère très peu de la technique habituelle; on prépare séparément les deux suspensions, correspondant à chacun des supports de nature différente et l'on introduit chacune d'elles dans le compartiment désiré, juste avant l'étalement.

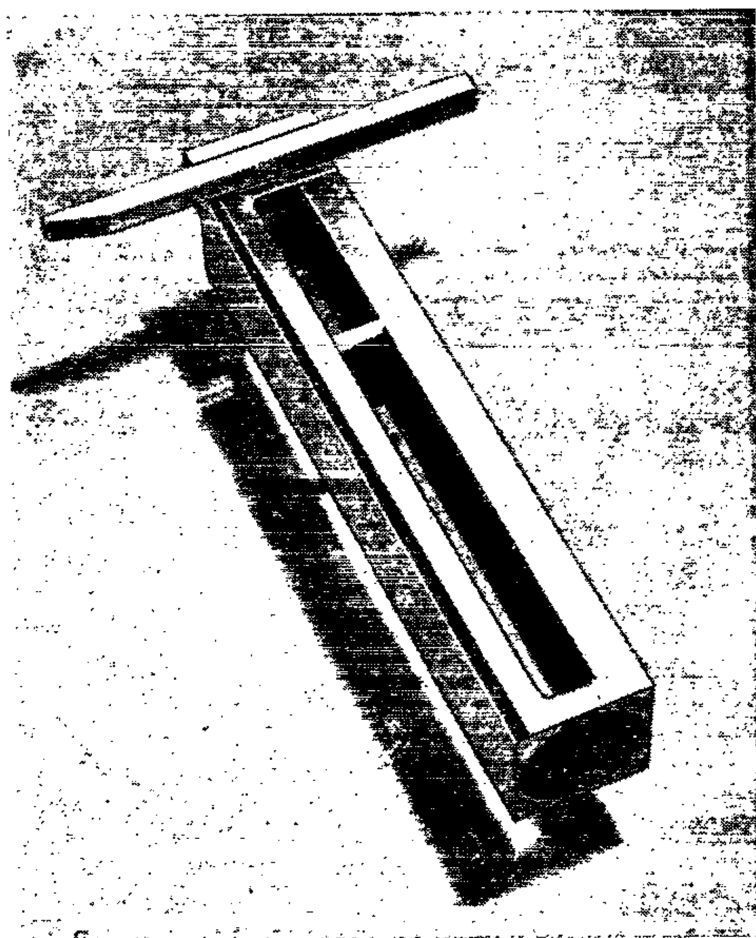


Fig. 1.

2. Résultats expérimentaux. — Le procédé des couches multiples successives a permis de réaliser la séparation de divers composés minéraux et organiques d'origine naturelle ou synthétique et nous avons choisi deux exemples particulièrement significatifs.

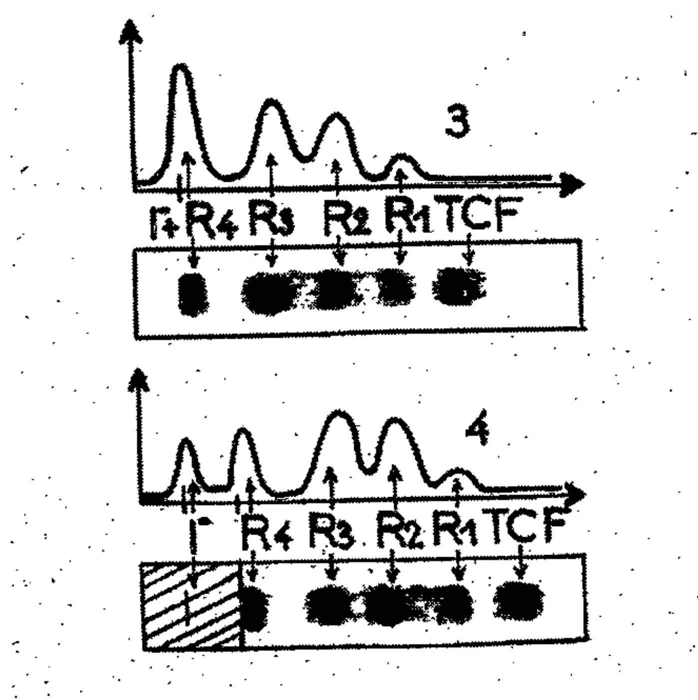


Fig. 2.

1° *Mélange de* $^{131}I^-$ *et de dérivés iodés de la tétrachlorofluorescéine* (*T. C. F.*) *marqués par* ^{131}I. — Lors de la synthèse du rose Bengale radioactif (tétrachloro-tétraiodofluorescéine), par action du chlorure d'iode sur la T.C.F. ([4]), on obtient, suivant les conditions expérimentales, des mélanges complexes contenant des iodures, du rose Bengale (R_4) et des dérivés partiellement halogénés (R_1, R_2, R_3). Une chromatographie descendante, sur couche

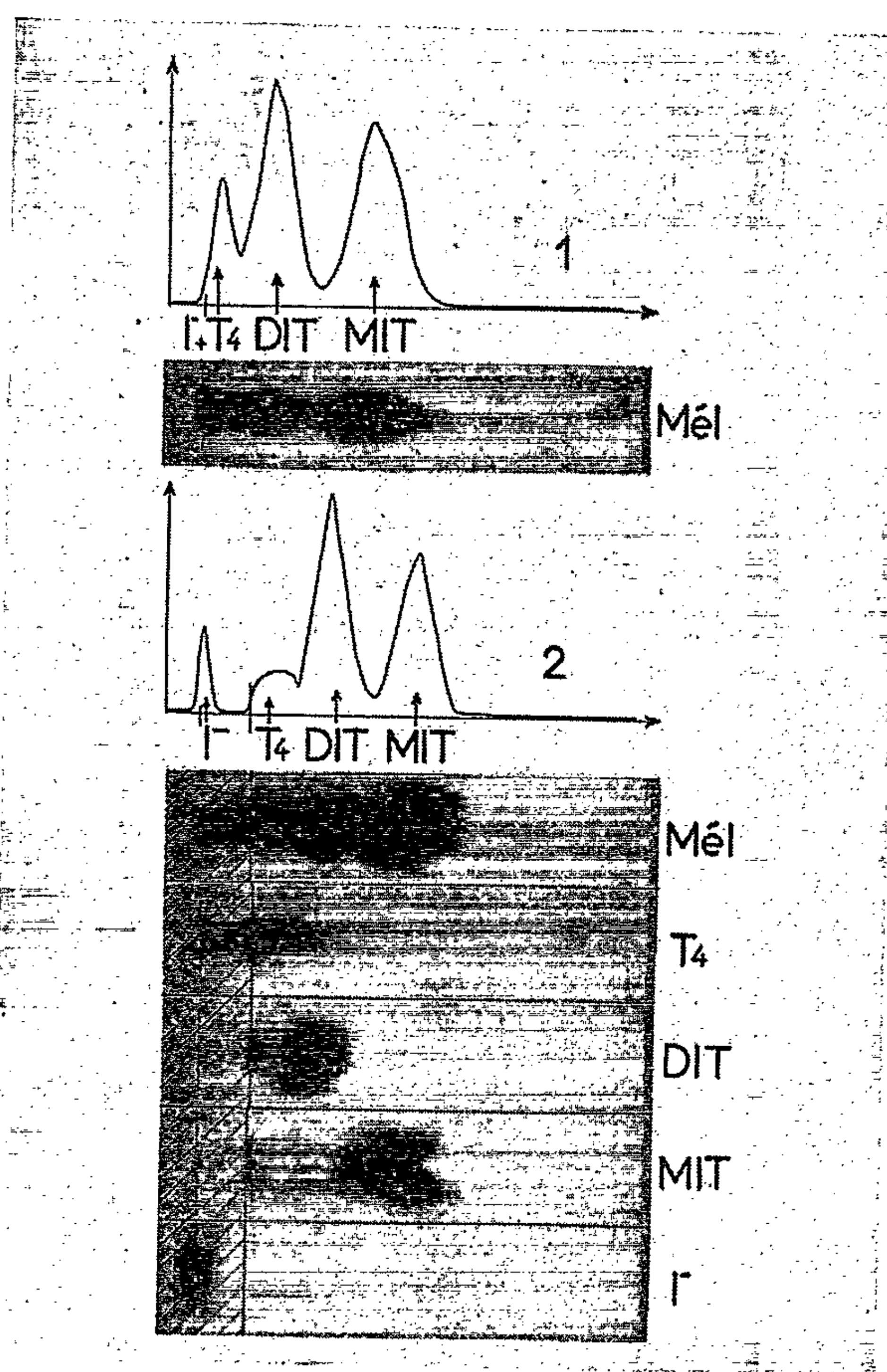


Fig. 3.

mince de résine Dowex 1 X 2 (200 à 400 mesh), préparée sous la forme OH^-, et contenant environ 8 % de cellulose M. N. 300, permet de séparer correctement les différents colorants, en utilisant un solvant composé d'acide acétique (35 ml), de méthanol (20 ml), d'acétone (15 ml) et de butanone (5 ml). La courbe 3 de la figure 2 représente les radioactivités respectives des divers composés, mesurées avec un scintillateur à NaI (Tl). Cependant, l'activité mesurée au niveau du spot du rose Bengale (R_4) correspond en réalité à la somme des activités de ce colorant et de $^{131}I^-$ en excès, qui est fortement retenu par la résine. La séparation de $^{131}I^-$ et du rose Bengale radioactif a été réalisée en utilisant une double couche chlorure d'argent-

résine Dowex 1 X 2. La ligne de départ, sur laquelle on dépose le mélange à séparer, est située sur la première couche de chlorure d'argent, préparée à partir d'une suspension de ce sel, précipité sous forme de grains très fins. En cours de chromatographie, dans les mêmes conditions que précédemment, l'iodure radioactif est retenu au départ à l'état de AgI, alors que tous les composés organiques sont entraînés par le solvant. La seconde couche de résine Dowex 1 X 2 (anionique) retient le rose Bengale et permet de séparer correctement les autres dérivés moins halogénés (*fig.* 2, courbe 4).

2° *Mélange de* $^{131}I^-$ *et d'acides aminés iodés thyroïdiens radioactifs.* — La séparation de ces divers composés fut réalisée par deux d'entre nous [(5), (6)] sur colonne de résine Dowex 1 X 2 et à l'aide d'un seul éluant. La transposition de cette technique sur des couches minces de la même résine s'est heurtée à des difficultés comparables à celles rencontrées avec le rose Bengale. Molécule tétraiodée, plus volumineuse que la diiodotyrosine (D. I. T.) et que la monoiodotyrosine (M. I. T.), la thyroxine (T_4) marquée par ^{131}I est solidement retenue par la résine anionique Dowex 1 X 2 (200 à 400 mesh) et n'est pratiquement pas séparée de l'iodure radioactif, même avec un éluant énergique, tel que KOH 3N dans le méthanol (*fig.* 3, courbe 1 et autoradiographie correspondante).

Une première couche de chlorure d'argent, préparée selon la technique déjà décrite, a permis de résoudre ce problème. L'iodure radioactif est stoppé sur la ligne de dépôt, alors que tous les acides aminés iodés sont entraînés jusqu'à la seconde couche de résine Dowex 1 X 2 (OH^-), qui arrête la thyroxine. La D. I. T. et la M. I. T., moins absorbées que la T_4, migrent dans l'ordre (*fig.* 3, courbe 2 et autoradiographie des chromatogrammes du mélange et des témoins).

Ce nouveau procédé d'analyse chromatographique, à l'aide de plusieurs couches juxtaposées sur la même plaque de verre, doit permettre d'accroître encore les possibilités de la chromatographie en couches minces et d'élargir ainsi le domaine de ses applications.

(1) J.-A. Berger, G. Meyniel et Mme J. Petit, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1116.

(2) J.-A. Berger, G. Meyniel, Mme J. Petit et P. Blanquet, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(3) E. Stahl, *Dünnschicht-chromatog.*, Springer-Verlag, Berlin, 1962, p. 8.

(4) H. Renault, R. Moreau et A. Lemmonier, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1535.

(5) P. Blanquet, G. Meyniel, J. Mounier et C. A. Tobias, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 39, 1957, p. 419.

(6) G. Meyniel, P. Blanquet, J. Mounier et M. Estibotte, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 40, 1958, p. 369.

(Laboratoires de Chimie pharmaceutique et de Physique médicale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Clermont-Ferrand.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de l'acide α-méthyl α-(naphtyl-2) succinique et de ses dérivés azotés.* Note (*) de MM. **André Foucaud** et **Claude Gadreau**, transmise par M. Marcel Delépine.

La condensation de la méthylnaphtyl-2 cétone avec un ester cyanacétique conduit à deux esters éthyléniques, isomères géométriques dont on détermine la structure. L'addition de HCN sur ces deux esters conduit à un seul des deux dicyano-2.3 (naphtyl-2')-3 butanoates d'éthyle diastéréoisomères possibles. L'hydrolyse et la décarboxylation de ce dernier conduit à l'acide α-méthyl α-(naphtyl-2) succinique et à ses principaux dérivés azotés.

La condensation de la méthylnaphtyl-2 cétone avec un ester cyanacétique, suivant la méthode de Cope ([1]), conduit à un mélange d'isomères géométriques (I *a*) et (I *b*), Rdt 70 %. Ces deux isomères sont séparés par cristallisations fractionnées dans l'alcool ROH. Nous avons enregistré les spectres d'absorption ultraviolets des solutions, dans l'éthanol, de ces esters. Nous donnons ci-dessous les points de fusion des isomères et leurs caractéristiques spectrales.

$$(C_{10}H_7)(CH_3)C{=}C(CO_2R)(CN)\ \text{(I}a\text{)}\qquad (C_{10}H_7)(CH_3)C{=}C(CN)(CO_2R)\ \text{(I}b\text{)}\qquad (C_{10}H_7)(CH_3)C(CN){-}CH(CN)CO_2C_2H_5\ \text{(II)}$$

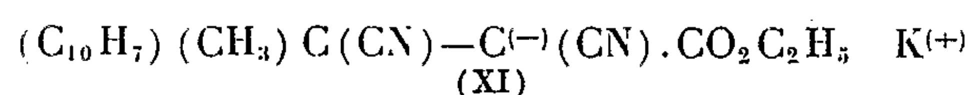
	F (°C).	λ (mμ).	ε.	λ.	ε.
I, $R = C_2H_5$ ($C_{17}H_{15}NO_2$)......	55	265	16 550	308	9 500
	74,5	266	18 300	309	11 750
	-	274	19 800	-	-
I, $R = CH_3$ ($C_{16}H_{13}NO_2$).......	94	265	16 350	308	9 550
	76	265	19 000	308	11 900
	-	272	20 400	-	-

Les isomères (I, $R{=}C_2H_5$), F 74°,5 et (I, $R{=}CH_3$), F 76° sont les plus conjugués. Leur structure peut donc être représentée, avec toute vraisemblance, par (I*b*), où les deux groupements les plus encombrants sont en position trans; l'inhibition de conjugaison est alors la plus faible.

Les esters (I*a* et I*b*, $R{=}C_2H_5$), traités séparément, à froid, par KCN puis HCl, conduisent à un seul et même dicyano-2.3 (naphtyl-2')-3 butanoate d'éthyle (II), $C_{18}H_{16}N_2O_2$, F 115-117°, Rdt 54 %, alors qu'on aurait pu s'attendre à obtenir les deux esters diastéréoisomères (II).

La formation d'un composé unique (II) résulte probablement de l'existence d'un sel (XI), produit par l'action de KCN sur (I*a*) ou (I*b*) :

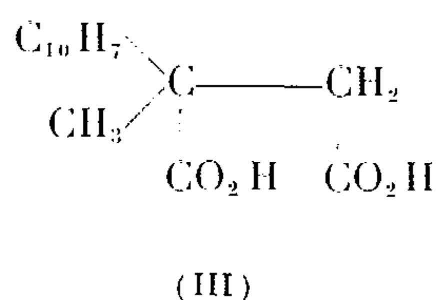
$$(C_{10}H_7)(CH_3)C(CN){-}C^{(-)}(CN).CO_2C_2H_5\quad K^{(+)}\qquad \text{(XI)}$$

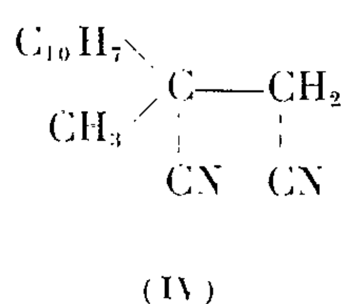


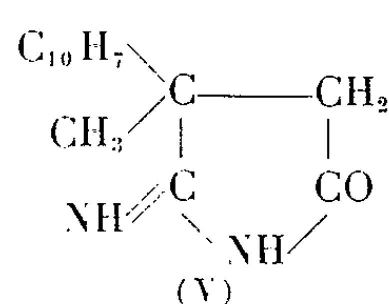
L'inversion de configuration, possible pour le carbanion, entraîne après acidification de (XI) la formation du plus stable des deux diastéréoisomères (II) seulement.

L'hydrolyse totale et la décarboxylation de (II) sous l'action de HCl concentré, conduit au diacide α-méthyl α-(naphtyl-2) succinique $C_{15}H_{14}O_4$ (III), F 214°, Rdt 25 %

L'hydrolyse ménagée, en milieu basique, conduit au diacide, mélangé à ses dérivés azotés : traité par une solution de Na_2CO_3, l'ester (II) donne le dinitrile (IV), $C_{15}H_{12}N_2$, F 83°, Rdt 70 %. Ce dinitrile, traité par la soude N, à chaud pendant deux heures, conduit à un mélange des composés suivants :





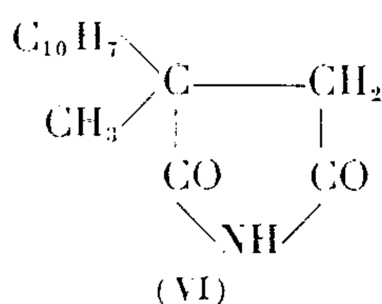


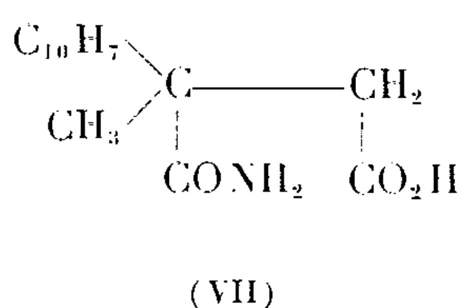
1° L'imino-5 (naphtyl-2')-4 méthyl-4 pyrrolidone-2 (V), $C_{15}H_{14}N_2O$, F 260°, Rdt 10 %, composé amphotère analogue à ceux qui ont déjà été isolés lors de l'hydrolyse des dinitriles succiniques ([2]).

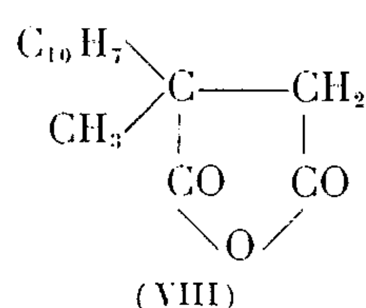
2° L'imide α-(naphtyl-2) α-méthylsuccinique (VI), $C_{15}H_{13}NO_2$, F 156°, Rdt 15 %.

3° L'acide amide α-(naphtyl-2) α-méthylsuccinique, $C_{15}H_{15}NO_3$, de structure probable (VII), F 196°, Rdt 5 %.

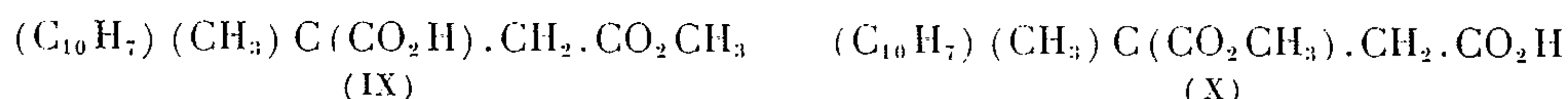
4° Le diacide (III), Rdt 55 %.







Ce diacide, traité par $SOCl_2$, est transformé quantitativement en anhydride (VIII), $C_{15}H_{12}O_3$, F 60°. Estérifié par CH_3OH, il donne, l'α-acide β-ester (IX), $C_{16}H_{16}O_4$, H_2O, F 54° et le diester qui est huileux. La saponification ménagée du diester par la soude N/2 conduit à l'α-ester β-acide (X), $C_{16}H_{16}O_4$, F 105°. La structure de ces esters est confirmée par la mesure de leur constante d'ionisation : l'acide (IX) a une constante d'ionisation plus élevée (pK 4,12) que l'acide (X) (pK 4,46).



Le comportement de l'ester (II) diffère notablement de celui de son isomère (II') étudié antérieurement ([3]) et qui dérive de (II) en remplaçant

le substituant naphtyl-2 par naphtyl-1. En particulier, (II') est formé plus difficilement (action de KCN à chaud sur les esters éthyléniques correspondants). Son hydrolyse acide est plus aisée que celle de (II), mais l'hydrolyse basique n'a pas permis d'isoler d'intermédiaires azotés du diacide.

(*) Séance du 12 août 1963.

(1) A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wyckoff et E. Hardenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3453.

(2) A. Foucaud, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2120.

(3) A. Foucaud, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1301.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

OCÉANOGRAPHIE GÉOLOGIQUE. — *Un sondage sismique continu sur le plateau continental près du Planier (Marseille).* Note de M. **Olivier Leenhardt**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Sous les sédiments formant le plateau continental, au sud de Marseille, le sondage sismique continu révèle un canyon remblayé par des dépôts récents.

Les forages de la Société nationale des pétroles du Languedoc méditerranéen et les travaux ultérieurs de la Compagnie d'exploration pétrolière ont montré que la topographie actuelle de la Camargue masquait un relief pontien de canyons très accusés. Il est vraisemblable que cette structure se prolonge sous le plateau continental du golfe du Lion (1).

L'utilisation du « Boomer » de H. E. Edgerton (2) selon la méthode du sondage sismique continu (3), a permis de retrouver un schéma analogue, quoique de proportions plus modestes, dans la partie marginale de ce plateau située juste au Sud de l'île du Planier, près de Marseille (*fig.* 1).

Une coupe effectuée dans la direction Est-Ouest à 3 milles au Sud du Planier, montre, sous un fond plat, un banc réflecteur très marqué,

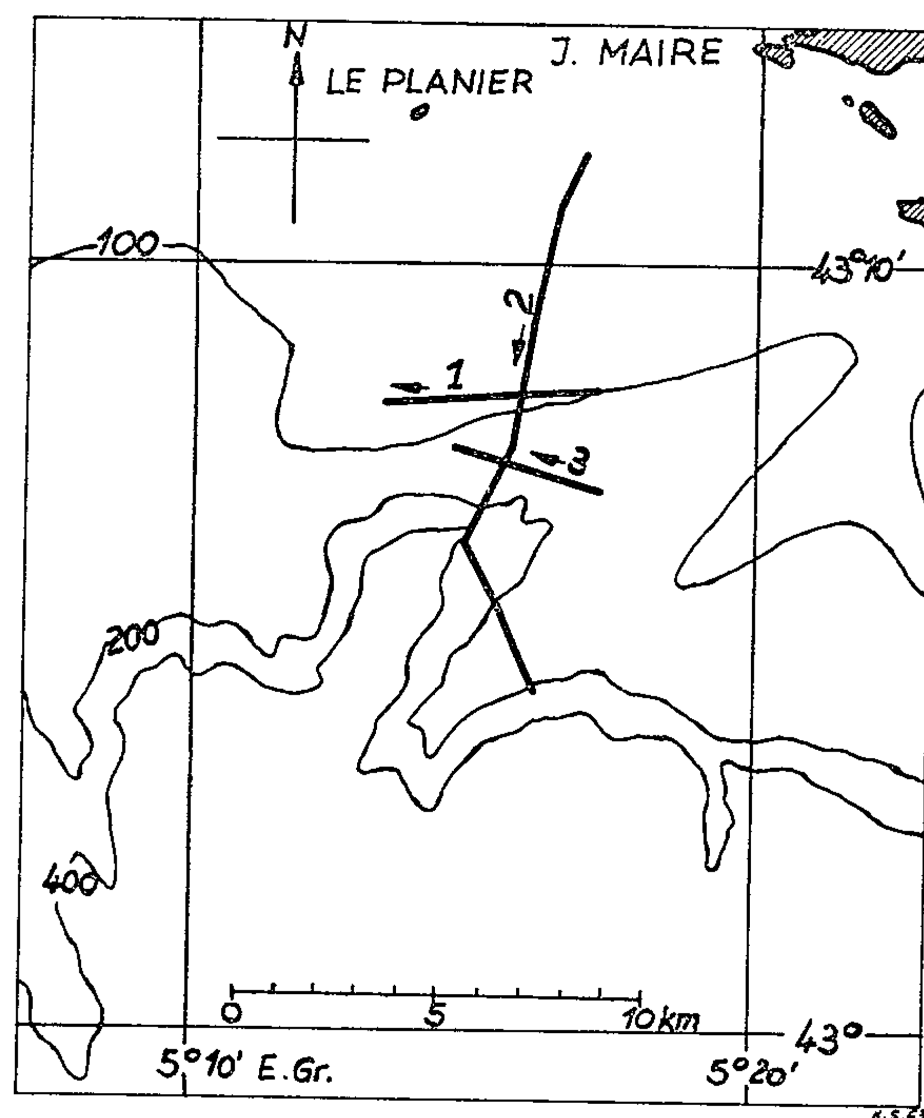


Fig. 1. — Emplacement des sondages.

Le fond topographique est celui de la carte bathymétrique de la Méditerranée (*Bull. Inst. océanogr. Monaco*, n° 1163); le profil 1 a été relevé par alignement, le profil 2 par radar et le profil 3 est placé à l'estime.

continu et à peu près horizontal (*fig.* 2). Dans le sens Nord-Sud, ce banc, confondu avec le fond à l'Est du Planier, présente vers le Sud un pendage légèrement supérieur à celui du fond (*fig.* 3). Au passage du canyon du Planier, il se trouve à 70 m environ de profondeur. Sur le versant Sud du canyon, il se retrouve en continuité, mais seulement 500 m approximativement après le flanc du canyon. L'enregistrement indique nettement un réflecteur très oblique dans la masse des sédiments qui forment le bord du canyon.

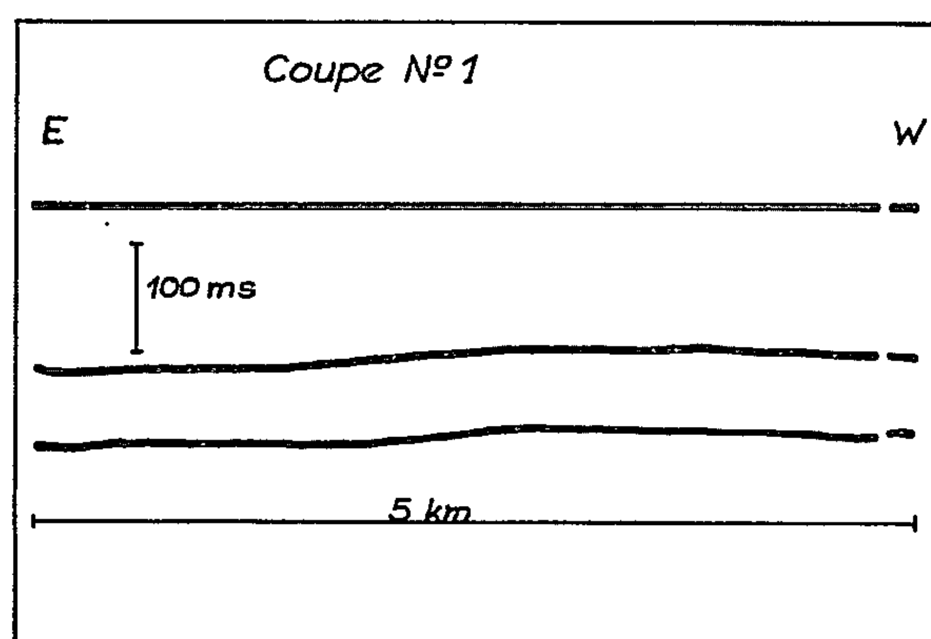


Fig. 2. — Copie au trait de l'essentiel de la coupe (1).

En haut de l'enregistrement, un trait horizontal correspond aux émissions successives, c'est-à-dire à la surface de la mer. *Dessous*, les deux traits correspondent respectivement au fond et au tréfonds (horizon réflecteur) étudié ici.

Un troisième profil, Est-Ouest, effectué de manière à couper la tête du canyon débute par le léger creux qu'elle forme dans le fond plat (*fig.* 4). Le banc réflecteur, d'abord à peu près horizontal, marque plus à l'Ouest une forte pente (d'une dénivellation de 150 m) suivie d'une remontée abrupte. La figure ainsi dessinée par l'enregistrement correspond précisément à la coupe générale donnée voilà quelques années par L. Glangeaud [4].

Une érosion ancienne a donc creusé un canyon sous-marin, entaillant un plateau assez horizontal. Cette topographie a été ennoyée par une transgression et couverte de sédiments formant le fond actuel de la mer. Ce fond plat, à son tour, fut creusé pour aboutir à la morphologie actuelle. Notons que le tracé du canyon ancien ne coïncide pas avec celui du canyon actuel et que ce dernier est moins profond que le canyon ancien.

Cette synthèse de l'histoire récente que le sondage sismique continu permet d'établir entre dans le cadre des idées de J. Bourcart [5] : les canyons sous-marins « ont été forcément creusés avant la transgression de la mer

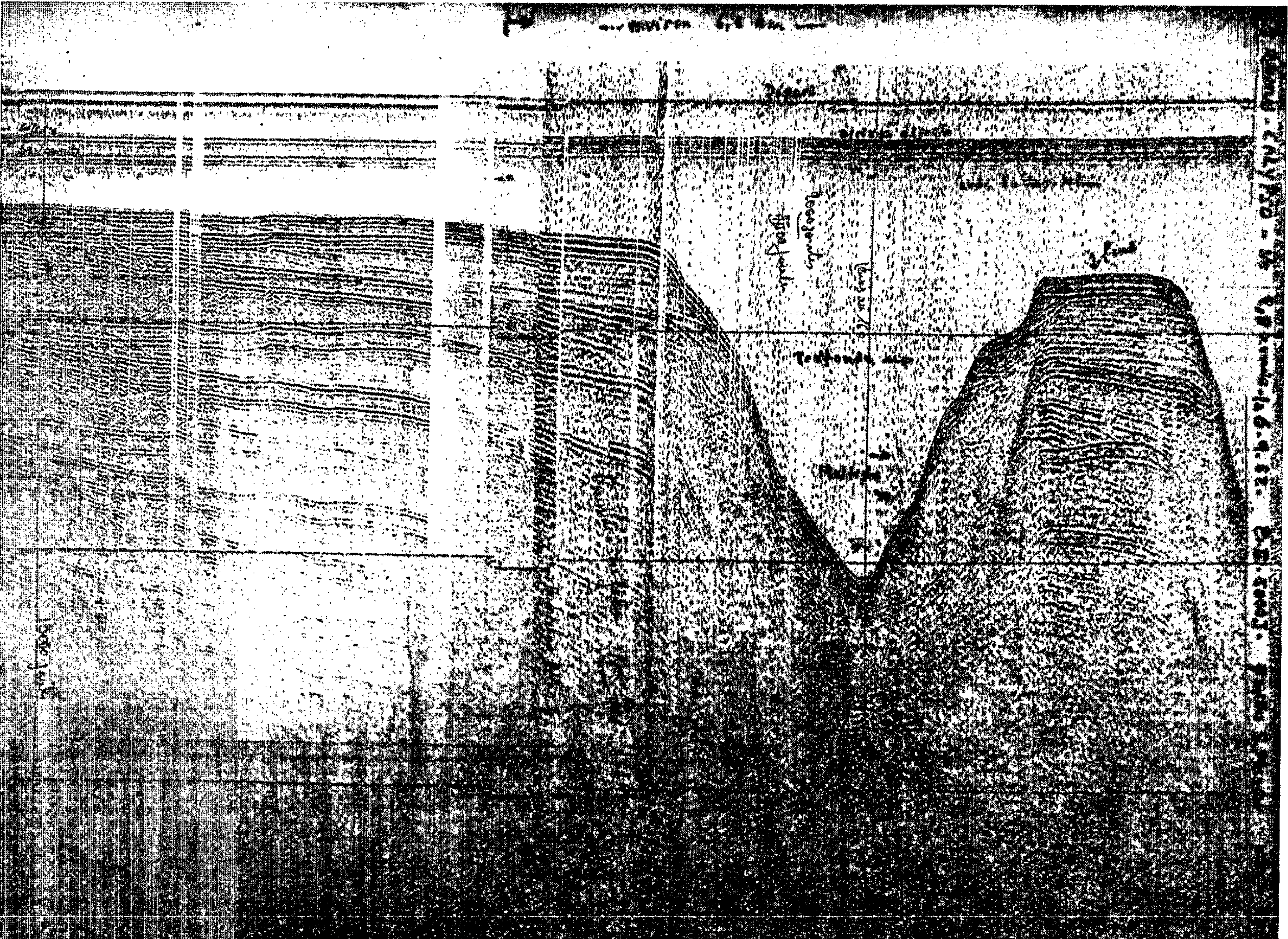


Fig. 3. — Coupe (2). — Le sondage sismique continu permet (c'est un avantage intéressant) de présenter les documents originaux. On observe des lignes horizontales fines, donnant l'échelle verticale. Elles sont espacées de 250 ms.
La ligne (simple ou double), en haut de l'enregistrement, correspond à l'émission. Immédiatement au-dessous, une autre série de quatre traits parallèles correspond à l'arrivée du signal à l'hydrophone, tiré derrière le bateau. Ils sont d'importance variable avec la puissance de l'émetteur, qu'on a modifié en cours de profil. Puis le fond, et différentes réflexions. Seule, la plus nette sous le fond est le réflecteur interprété ici. (D'autres réflexions, au-dessus et au-dessous de ce « tréfonds », sont observables.) Plus bas, on distingue des échos multiples. L'ensemble de la coupe représente 13 km.

pliocène qui les a profondément envahis. Recreusés et alluvionnés au Villafranchien, ils doivent leur forme actuelle au dernier creusement Grimaldien » (p. 1271).

Établir l'âge du banc réflecteur étudié et préciser ses limites vers l'Est et son extension vers l'Ouest permettront de dater l'érosion observée.

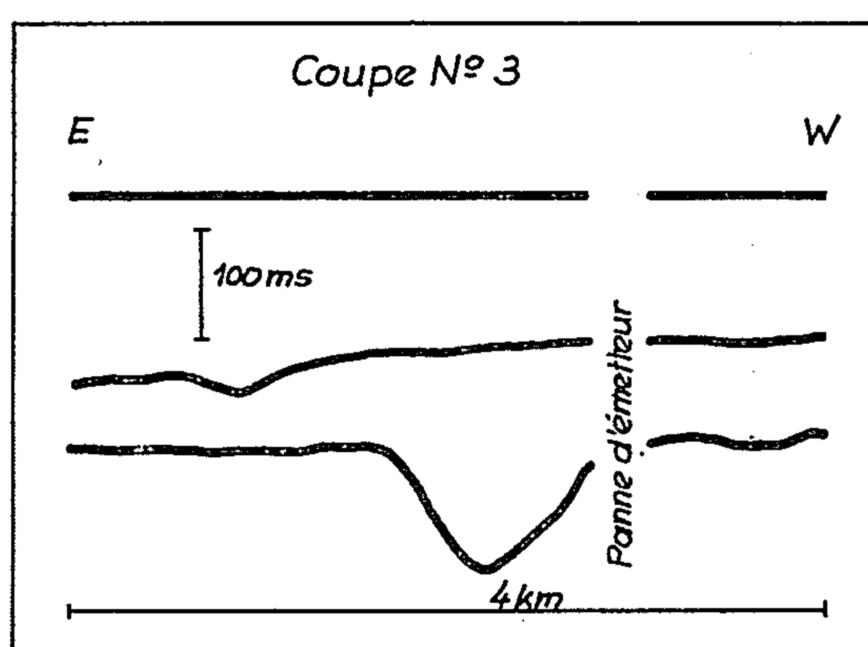


Fig. 4. — Dessin au trait de la coupe (3).

Le banc réflecteur étudié plonge et remonte sous le fond plat. La qualité de l'enregistrement a souffert d'une avarie d'émetteur.

(1) O. LEENHARDT, *Thèse 3e cycle*, Paris, Océanographie physique, 1962.

(2) H. E. EDGERTON et O. LEENHARDT, *Expériences de sondage élastique du fond de la mer* (Rapp. Comm. int. mer Médit., sous presse).

(3) O. LEENHARDT, *Aperçu sur les méthodes et techniques de sismique marine* (*Bull. Inst. océanogr. Monaco*, sous presse).

(4) L. GLANGEAUD, *Bull. Inf. Com. centr. Océanogr. Étud. Côt.*, 7, 1955, p. 12-15.

(5) J. BOURCART, *Le relief sous-marin*, in *La Terre*, Paris, Gallimard, 1959, p. 1262-1288.

(*Musée océanographique, Monaco.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la lumière sur la sexualité d'*Allomyces. Note (*) de MM. **Hubert Greppin** et **Gilbert Turian**, transmise par M. Roger Heim.

La lumière bleue a un effet masculinisant sur les gamétanges d'*Allomyces*; les photorécepteurs incriminés ne sont pas les caroténoïdes.

L'action du milieu chimique sur la sexualité d'*Allomyces* nous est assez bien connue [[1], [2], [3]]. Des renseignements assez précis sur les voies métaboliques de la différenciation sexuelle ont été récemment obtenus [[4], [5], [13]]. Par contre, nous savons peu de choses sur les effets des facteurs physiques (température [6], lumière, etc.). Il nous a paru intéressant, après les travaux importants de Cantino [7], [8], d'étudier l'action des radiations lumineuses sur le développement de ce phycomycète aquatique.

Nous avons cultivé la phase gamétophytique de l'hybride femelle d'*Allomyces* (*A. macrogynus* Emers. et Wils. × *A. arbuscula* Butl.) [9] en milieu liquide synthétique GCY[10], à 26°C, ainsi que la souche sauvage bisexuée d'*Allomyces macrogynus* sur milieu synthétique liquide de Machlis [11] boriqué [1], à la même température. Des essais sur des milieux identiques, mais agarisés, ont aussi été réalisés. La différenciation des gamétanges s'est faite soit directement dans le milieu de culture (examen des cultures après 6 jours pour *Allomyces* femelle et 9 jours pour la souche sauvage), soit après transfert dans de l'eau distillée (6 h en contact) de cultures indifférenciées (4 jours). Les fioles d'Erlenmeyer de 200 ml contenaient 25 ml de milieu; des boîtes de Pétri furent utilisés pour les milieux solides. Les cultures stationnaires, en chambre climatisée (26°C), furent exposées à des sources lumineuses produites par des tubes Philipps de couleurs différentes associées à des filtres en « plexiglass Röhm et Haas » de diverses bandes passantes [12]. Nous avons fait le dénombrement des gamétanges sous le microscope, en prospectant systématiquement les différentes parties de la masse mycélienne. Nos résultats ont été groupés dans le tableau 1.

Effet de la lumière sur la sexualisation des gamétanges.

Souches utilisées.	Milieu de culture.	Nombre de gamétanges.	Proportion des gamétanges mâles. Obscurité.	Lumière bleue.	Lumière rouge.
Allomyces femelle (98 % femelle)	GCY liq.	8000	3 % (*)	45 % (***)	5 % (*)
	GCY sol.	500	5 % (*)	30 % (**)	6 % (*)
Allomyces macrogynus (sex ratio 1:1)	Machlis liq.	2000	51 % (***)	80 % (****)	52 % (***)

(*) Estimation visuelle des caroténoïdes des cultures.

1. Énergie totale = 4 495 ergs/s.cm²; λ_{max} : 445 mμ, lim : 390-530 mμ.
2. Énergie totale = 7 920 ergs/s.cm²; λ_{max} : 659 mμ, lim : 612-715 mμ.

Nous voyons donc que la lumière bleue a une action nettement masculinisante. Celle-ci agit plus fortement sur l'hybride que sur l'espèce sauvage. La masculinisation observée se manifeste non seulement par un plus grand nombre de gamétanges mâles (chaînettes allant jusqu'à huit organes), mais également, de manière paradoxale, par des gamétanges « femelles » riches en carotènes ! (effet métaplasique ?). Ces derniers forment des macrogamètes oranges, dont il serait intéressant de connaître l'affinité sexuelle.

Il a été possible, au moyen de la technique de l'induction gamétangiale dans de l'eau distillée pendant 6 h sur des cultures de 4 jours, de comparer l'effet de la lumière bleue avant et après l'apparition des caroténoïdes survenant lors de la différenciation des gamétanges mâles ([2]). On constate que les séries cultivées en lumière bleue, mais dont l'induction gamétangiale se fait à l'obscurité, présentent une nette masculinisation, quoique légèrement plus faible que celle des séries cultivées et induites en lumière bleue. On peut donc en conclure, pour le moins, que les caroténoïdes ne sont pas les seuls photorécepteurs responsables. Nous pensons plutôt à des flavines (riboflavines).

L'effet de la lumière bleue est analogue à celui obtenu par Turian [([1]), ([2]), ([3]), ([5])] au moyen de médiateurs chimiques (thymine, glycine et acide folique, acétate et coenzyme A). Le maximum d'action est obtenu avec la thymine, soit une augmentation de 40 % du taux des gamétanges mâles. L'action masculinisante de ces substances se manifeste par la création d'un climat métabolique particulier, à savoir une déficience du cycle de Krebs avec voies oxydatives de compensation telles que le cycle glyoxylique ou le « shunt des pentoses ». Ces voies métaboliques alternatives impliquent la multiplication nucléaire sélective associée à la différenciation dans le sens mâle [([13]), ([14])]. D'autre part, il ressort de nos observations (*voir* tableau 1) que les photons bleus exercent par l'intermédiaire de photorécepteurs non identifiés un net effet masculinisant. On peut dès lors penser, qu'à l'instar des effecteurs chimiques, cette radiation est aussi capable de provoquer une déficience oxydative au niveau des mitochondries, orientant ainsi la différenciation gamétangiale dans la voie mâle.

La modulation du métabolisme exercée par les photons bleus est une voie intéressante dans la compréhension des mécanismes de la différenciation sexuelle. Le fait que les prothalles de fougères (gamétophyte) ou les plantes supérieures au moment de la gamétogenèse soient particulièrement sensibles à la qualité de la lumière (spectrostade) est un élément qui a peut-être sa compréhension chez les champignons ([15]).

(*) Séance du 12 août 1963.

([1]) G. TURIAN, *Bull. Soc. bot. suisse*, 67, 1957, p. 458.

([2]) G. TURIAN, *Revue Cytol. Biol. vég.*, 19, 1958, p. 241.

(3) G. TURIAN, *Nature*, 190, 1961, p. 825.
(4) G. TURIAN, *Path. et Microbiol.*, 23, 1960, p. 687; 24, 1961, p. 819.
(5) G. TURIAN, *Bull. Soc. bot. suisse*, 70, 1960, p. 451.
(6) G. TURIAN, *Effet masculinisant* (résultats inédits), 1963.
(7) E. C. CANTINO, *Symp. Soc. gén. Microbiol.*, 11, 1961, p. 243.
(8) E. C. CANTINO et G. TURIAN, *Arch. Mikrobiol.*, 38, 1961, p. 272.
(9) R. EMERSON et C. M. WILSON, *Mycologia*, 46, 1954, p. 393.
(10) G. TURIAN, *The Nucleus*, 4, 1961, p. 151.
(11) L. MACHLIS, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 450.
(12) H. MOHR et C. BARTH, *Planta*, 58, 1962, p. 580.
(13) G. TURIAN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2412.
(14) G. TURIAN, *Arch. Sc. Genève*, 15, 1962, p. 229.
(15) F. CHODAT et H. GREPPIN, *Scientia*, 1963 (sous presse).

(*Institut de Botanique générale de l'Université de Genève.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Croissance mammaire et lactogenèse induites par la prolactine chez la Lapine en gestation.* Note (*) de M. **Robert Denamur**, transmise par M. Robert Courrier.

Nous avons montré précédemment (Denamur, 1963) (1) que c'est au cours du dernier tiers de la gestation de la Lapine que se situent l'essentiel de la croissance mammaire et l'induction de la lactogenèse. Il nous a paru intéressant de rechercher si cette évolution témoigne d'une faible réceptivité de la glande mammaire aux hormones mammogènes et lactogènes jusqu'au 20e jour de la gestation, ou si au contraire, elle reflète un équilibre endocrinien particulier au dernier tiers de la gestation.

L'apparition des phénomènes sécrétoires entre le 20e et le 23e jour de la gestation, laisse présumer l'intervention de la prolactine ou des hormones de la corticosurrénale. En effet, la prolactine injectée dans les canaux galactophores (Meites et Turner, 1947) (2) et le cortisol administré par voie générale (Talwalker et coll., 1961) (3) provoquent une lactogenèse histologiquement très importante pendant la gestation de la Lapine. Nous décrirons dans cette Note les effets de la prolactine sur la glande mammaire de la Lapine gestante, afin de préciser le rôle de cette hormone dans la croissance mammaire. La prolactine d'origine bovine est injectée par voie intramusculaire pendant 5 jours consécutifs à quatre stades gestatifs différents. Les techniques analytiques utilisées pour le dosage des acides nucléiques sont les mêmes que celles précédemment décrites (Denamur, 1963). En outre, les nucléotides acidosolubles de la glande mammaire sont fractionnés à basse température (0-2°C) sur colonne de Dowex 1 formiate selon Hurlbert et coll. (1954) (4).

Les résultats consignés dans les tableaux I et II sont obtenus à partir de 80 lapines primipares.

A. Action sur le nombre de cellules de la glande mammaire. — Les animaux recevant de la prolactine pendant 5 jours présentent au 14e et au 19e jour de la gestation, un développement mammaire voisin de celui qui est normalement atteint au 25e jour. Les injections de prolactine pratiquées entre le 19e et le 24e jour de la gestation conduisent encore à une accélération importante de la croissance, permettant d'atteindre un développement comparable à celui du 28e jour de la gestation normale. Par contre, l'administration de prolactine du 24e au 29e jour de la gestation n'a plus d'effet sur la croissance mammaire.

B. Action sur l'hypertrophie cellulaire et la sécrétion. — *a. Les acides ribonucléiques.* — Les quantités de RNA par glande mammaire des animaux injectés pendant 5 jours avec de la prolactine sont au 14e et au 19e jour de la gestation voisines de celles atteintes normalement le 27e et le 30e jour de la gestation.

TABLEAU I.

Traitements.	Nombre d'animaux.	Microgrammes de P-RNA par 100 mg de MSD.	de P-RNA par GsMs.	de P-DNA par 100 mg de MSD.	de P-DNA par GsMs.	P-RNA/P-DNA.
Injections du 9ᵉ jour au 14ᵉ jour de la gestation.						
Témoins, 9ᵉ jour de gestation..........	5	90,01 ± 4,81	1 405 ± 80	101,45 ± 7,73	1 577 ± 97	0,89 ± 0,12
Témoins, 14ᵉ jour de gestation..........	12	95,58 ± 8,98	1 749 ± 201	103,79 ± 7,59	1 887 ± 211	0,92 ± 0,03
Prolactine (*) :						
2 × 100 U. I./jour...	5	213,83 ± 10,06	9 163 ± 904	133,92 ± 18,24	5 743 ± 1 011	1,68 ± 0,18
Injections du 14ᵉ jour au 19ᵉ jour de la gestation.						
Témoins, 19ᵉ jour de gestation..........	9	103,29 ± 5,25	2 194 ± 269	110,06 ± 6,67	2 337 ± 290	0,94 ± 0,02
Prolactine :						
2 × 25 U. I./jour...	4	169,6 ± 11,98	5 370 ± 517	148,78 ± 6,84	4 681 ± 295	1,14 ± 0,11
2 × 50 » ...	4	259,78 ± 18,44	10 065 ± 1 282	145,98 ± 7,84	5 647 ± 696	1,78 ± 0,11
2 × 100 » ...	5	249,24 ± 5,41	13 412 ± 1 232	112,28 ± 6,1	6 055 ± 693	2,24 ± 0,12
Injections du 19ᵉ jour au 24ᵉ jour de la gestation.						
Témoins, 24ᵉ jour de gestation..........	7	156,11 ± 6,48	5 638 ± 748	125,89 ± 11,95	4 619 ± 928	1,29 ± 0,1
Prolactine :						
2 × 25 U. I./jour...	5	218,1 ± 8,32	12 651 ± 1 034	129,74 ± 11,26	7 452 ± 554	1,87 ± 0,17
2 × 50 » ...	5	294,5 ± 26,93	14 861 ± 1 160	144,79 ± 11,42	7 338 ± 825	2,13 ± 0,33
2 × 100 » ...	5	263,43 ± 15,91	14 854 ± 2 630	143,01 ± 6,83	7 707 ± 785	1,86 ± 0,16
Injections du 24ᵉ jour au 29ᵉ jour de la gestation.						
Témoins, 29ᵉ jour de gestation..........	5	210,69 ± 10,83	14 347 ± 1 157	142,36 ± 6,66	8 832 ± 1 086	1,46 ± 0,07
Prolactine :						
2 × 100 U. I./jour...	5	248,38 ± 17,82	12 908 ± 991	166,62 ± 14,26	8 686 ± 832	1,50 ± 0,10

RNA : acide ribonucléique; DNA : acide désoxyribonucléique; MSD : matière sèche dégraissée; GM : glande mammaire.

(*) La prolactine nous a été offerte par les Établissements Byla. Lot LH 47, 20 U. I./mg. Les activités contaminantes sont : ACTH, 0,5 m U. I./mg; STH 2,5 m U. I./mg; FSH, inférieur à 0,05 U. I./mg; LH, 10 mg n'ont pas d'action sur les vésicules séminales du rat impubère.

Dans le dernier tiers de la gestation, la prolactine exogène devient progressivement incapable d'agir sur le contenu en RNA des glandes mammaires. Aussi au 29ᵉ jour de la gestation les animaux recevant de la prolactine présentent des quantités de RNA et un rapport RNA/DNA = 1,50 identiques à ceux des animaux gestants normaux.

b. Contenu cellulaire en nucléotides acidosolubles (résultats exprimés en millimicromoles par 100 μg de DNA). — Les principales modifications induites par la prolactine sont les suivantes :

— la cellule mammaire est proportionnellement moins riche en nucléotides libres qu'en acides ribonucléiques. Le rapport NAS/RNA décroît;

— la composition nucléotidique est profondément altérée :

α. le DPN, les triphosphates de l'adénosine, de la guanosine et de l'uridine diminuent;

....

TABLEAU II.

	DPN.	AMP 5'.	GMP 5'.	ADP 5' ribose.	UMP 5'.	ADP 5'.	GDP 5' Mannose et fucose.
Témoins, 14e jour de gestation...	17,90	20,71	1,61	1,68	5,00	33,90	1,60
Prolactine, du 9e au 14e jour de gestation...	13,68	42,00	7,03	2,10			2,29
Témoins, 19e jour de gestation...	16,48	23,42	3,19	3,03	3,03	32,10	2,35
Prolactine, du 14e au 19e jour de gestation...	11,45	41,00	7,36	1,71	5,16	22,90	1,90
Témoins, 24e jour de gestation...	11,45	23,61	5,00	1,06	31,45	22,16	1,58
Prolactine, du 19e au 24e jour de gestation...	9,87	35,35	6,75	1,94	52,81	20,92	3,82
	UDP 5' AH.	UDP 5' Gl.	ATP 5' ribose.	GDP 5'.	ATP 5' ATPX.	GTP 5'.	UTP 5'.
Témoins, 14e jour de gestation...	11,29	4,71	0,93	5,55	89,49	6,68	4,32
Prolactine, du 9e au 14e jour de gestation...	22,81	7,84	2,10	5,39	51,68	2,90	4,74
Témoins, 19e jour de gestation...	10,42	5,45	1,64	5,55	110,59	5,19	4,77
Prolactine, du 14e au 19e jour de gestation...	18,13	8,29	2,19	2,84	39,68	2,00	3,61
Témoins, 24e jour de gestation...	14,29	4,93	1,29	4,64	57,49	2,64	6,06
Prolactine, du 19e au 24e jour de gestation...	17,5	6,71	1,70	4,68	39,06	2,22	4,10

A, adénosine; C, cytidine; G, guanosine; U, uridine; MP, monophosphate; DP, diphosphate; TP, diphosphate; AH, acétylhexosamine; Gl, glucose et galactose.

β. les UDP acétylhexosamines, les UDP glucose et galactose, les adénosine di- et triphosphate ribose, l'AMP, le GMP et l'UMP augmentent significativement.

Ces changements témoignent d'une orientation sécrétoire très nette, comme le prouvent également les images histologiques et la présence de lait à tous les stades où la prolactine a été injectée.

C. DISCUSSION. — *a. La prolactine injectée par voie générale possède donc une activité mammogène considérable chez la Lapine gestante.* — L'hyperplasie, l'hypertrophie cellulaire et l'activité sécrétoire qui prennent place normalement dans le dernier tiers de la gestation, peuvent être déterminées simultanément dès le début de la gestation sous l'action de la prolactine. L'équilibre œstrogène-progestérone des 20 premiers jours de la gestation, ne rend pas la glande mammaire réfractaire à la prolactine; il ne lui permet pas non plus d'atteindre une croissance optimale. Nos résultats montrant les propriétés mammogènes de la prolactine chez la Lapine gestante sont en accord avec les observations de Lyons (1942) ([5]), Mizuno et coll. (1955) ([6]), (1957) ([7]) décrivant la formation d'alvéoles après injections intramammaires de prolactine à des lapines non gestantes.

b. Ces faits expérimentaux conduisent à admettre que la sécrétion de prolactine est faible pendant les 20 premiers jours de la gestation, puis augmente

au cours du dernier tiers de la gestation. — Les faits suivants sont en accord avec cette interprétation :

— la prolactine est la seule hormone capable d'induire à la fin de la pseudo-gestation une croissance mammaire dont l'importance soit comparable à celle du dernier tiers de la gestation (Denamur, 1963) (8);

— la prolactine n'est pas lutéotrophique chez la Lapine (Kilpatrick et coll., 1962) (9);

— la teneur en prolactine de l'hypophyse augmente à la fin de la gestation (Holst et Turner, 1939) (10).

c. *La réceptivité de la glande mammaire à la prolactine varie avec le stade gestatif.* — La prolactine n'induit pas une différenciation sécrétoire aussi accusée si l'on 'injecte du 24e au 29e jour de la gestation (RNA/DNA=1,50) que celle qu'il est possible d'obtenir quand on l'administre du 14e au 19e jour (RNA/DNA = 2,24). Il est ainsi vraisemblable qu'au cours du dernier tiers de la gestation apparaissent à la fois l'augmentation de la sécrétion de prolactine et un équilibre endocrinien tel qu'il freine au niveau mammaire l'action de la prolactine sur l'hypertrophie cellulaire et la sécrétion.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) R. DENAMUR, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4748-4750.

(2) J. MEITES et C. W. TURNER, *Amer. J. Physiol.*, 150, 1947, p. 394.

(3) P. K. TALWALKER, C. S. NICOLL et J. MEITES, *Endocrinology*, 69, 1961, p. 802.

(4) HURLBERT, H. SCHMITZ, A. F. BRUMM et R. VAN POTTER, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 23.

(5) W. R. LYONS, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 51, 1952, p. 308.

(6) H. MIZUNO, K. IIDA et M. NAITO, *Endocrinol. Japon*, 2, 1955, p. 163.

(7) H. MIZUNO et M. NAITO, *Endocrinol. Japon*, 3, 1956, p. 227.

(8) R. DENAMUR, 1963 (sous presse).

(9) R. KILPATRICK, D. T. ARMSTRONG et R. O. GREEP, *Lancet*, 7253, 1962, p. 462.

(10) S. HOLST et C. W. TURNER, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 42, 1939, p. 479.

(Laboratoire de Physiologie de la Lactation, C. N. R. S., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE. — *Existence chez divers Insectes d'une innervation tritocérébrale des* corpora cardiaca. Note (*) de Mme **Marie Raabe**, présentée par M. Louis Fage.

Une troisième paire de nerfs des *corpora cardiaca*, les *nervi corporis cardiaci* III, d'origine tritocérébrale, peut être mise en évidence chez un certain nombre d'espèces d'Insectes d'ordres variés. Elle pourrait être constituée par les prolongements des éléments neurosécréteurs observés dans le tritocérébron.

La présence de cellules neurosécrétrices ayant été mise en évidence dans le tritocérébron de différentes espèces d'ordres variés [(1), (2)], on pouvait se demander s'il n'existerait pas, à partir de ce nouveau centre, comme pour les deux centres protocérébraux, une voie nerveuse vers les *corpora cardiaca* où pourrait s'effectuer la décharge des substances élaborées dans les neurones cérébraux et une recherche a été entreprise dans ce sens.

Diverses indications préliminaires fournissaient d'ailleurs un support à une telle hypothèse : Pflugfelder (1936) (3), puis Pesson (1942) (4) avaient signalé qu'une partie des fibres constituant la paire unique de nerfs des *corpora cardiaca* des Homoptères (Cicadidés et Coccides) avait une provenance tritocérébrale et l'existence d'un nerf indépendant reliant le tritocérébron aux *corpora cardiaca* avait été vue, de plus, dans certains cas : par Cazal (1948) (5) chez un Mécoptère, Nyst (1942 (6) et Dupont-Raabe (1956) (7) chez les Chéleutoptères, Johansson (1958) (8) chez un Hétéroptère et Willey (1961) (9) chez quelques Dictyoptères.

Les recherches ont été poursuivies essentiellement au moyen de dissections colorées en bleu de méthylène. Les résultats actuels des investigations entreprises ont été positifs dans les cas suivants : Odonates : *Aeshna grandis* (larve) (Aeshnidæ); Dictyoptères : *Rhyparobia maderæ* (Panchloridæ); Chéleutoptères : *Carausius morosus*, *Clitumnus extradentatus* (Lonchodidæ); Orthoptères : *Gryllus domesticus* (Gryllidæ), *Locusta migratoria* (Acrididæ); Coléoptères : *Lucanus cervus* (Lucanidæ), *Oryctes nasicornis* (larve), *Melolontha melolontha* (larve et adulte) (Scarabeidæ), *Dytiscus marginalis* (Dytiscidæ); Lépidoptères : *Lymantria dispar* (larve) (Lymantriidæ), *Antherea pernyi* (larve) (Saturniidæ); Hétéroptères : *Dysdercus fasciatus* (Pyrrhocoridæ).

Le point d'insertion des *nervi corporis cardiaci* III sur le cerveau se trouve dans tous les cas au voisinage immédiat du collier péri-œsophagien. Ces nerfs sont généralement très fins et leur trajet long et sinueux. Ils s'accolent souvent à la paroi aortique ou au tube digestif, ce qui explique qu'ils soient passés inaperçus pendant si longtemps. Ils envoient, dans certains cas tout au moins, un fin rameau vers les *corpora allata* (*Rhyparobia*, *Carausius*, *Gryllus*, *Locusta*, *Antherea*) et donnent naissance fréquemment à des filets nerveux qui innervent les muscles dilatateurs pharyngiens

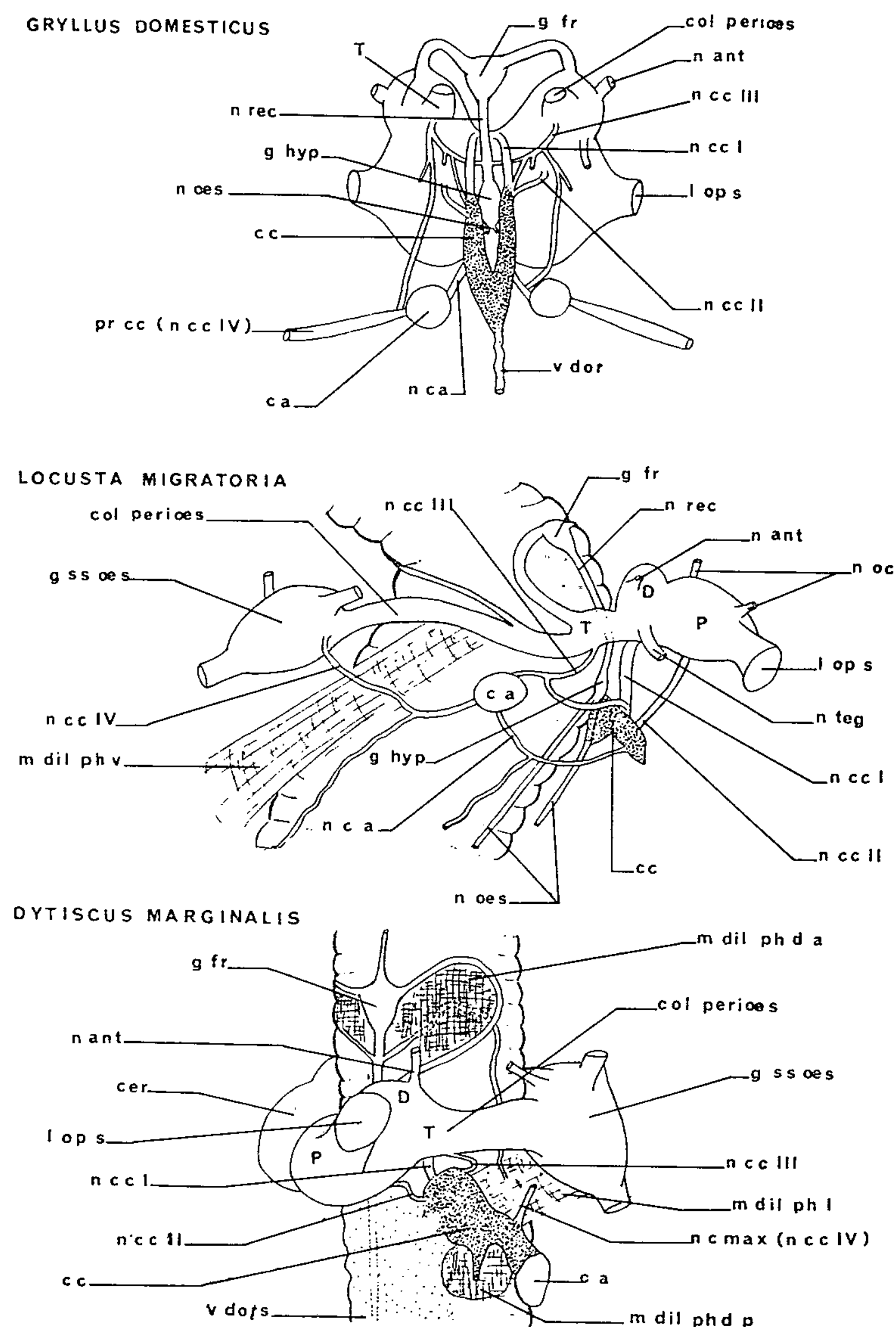


Fig. 1.

Gryllus domesticus, adulte, vue ventrale, les *corpora cardiaca allata* ayant été rabattus sur la face ventrale du cerveau. On note la présence de trois rameaux latéraux issus des *nervi corporis cardiaci* III. Le premier et le second innervent respectivement les muscles dilatateurs pharyngiens latéraux et dorsaux, le troisième se joint au nerf récurrent. Une partie des fibres du premier rameau se dirige vers les *corpora allata* et s'insère, soit sur cet organe, soit en avant ou en arrière de celui-ci, sur le nerf cardiaco-allate ou sur le prolongement étiré des *corpora cardiaca* qui arrive jusqu'au ganglion sous-œsophagien.

Locusta migratoria, adulte, vue de profil. On note la présence d'une collatérale unissant les *nervi corporis cardiaci* III aux *corpora allata* ainsi que l'existence d'une voie nerveuse unissant le ganglion sous-œsophagien aux *corpora allata* et probablement, également aux *corpora cardiaca* par la voie du nerf cardiaco-allate.

Dytiscus marginalis, adulte, vue de profil. Les *nervi corporis cardiaci* III ne semblent pas présenter de collatérale, ce qui est également le cas chez *Melolontha*. Les points d'émergence des *nervi corporis cardiaci* I, II et III sont les mêmes que chez cette dernière espèce.

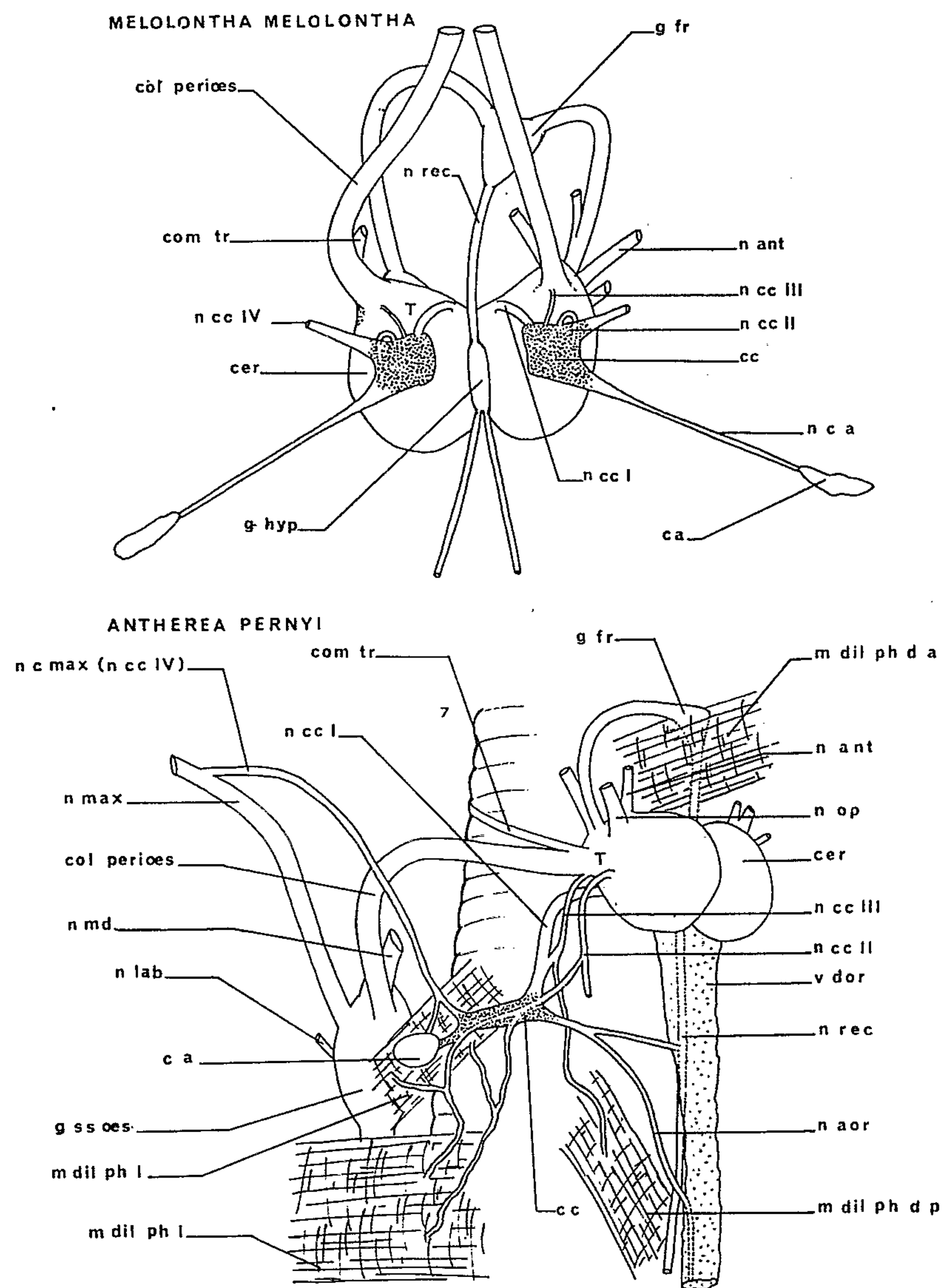


Fig. 2.

Melolontha melolontha, larve, vue ventrale; les *corpora cardiaca* ont été rabattus sur la face ventrale du cerveau.

Antherea pernyi, larve, vue de profil. Les *nervi corporis cardiaci* III envoient une collatérale aux muscles dilatateurs pharyngiens dorsaux.

ca, *corpora allata*; cc, *corpora cardiaca;* cer, cerveau; col. periœs; collier péri-œsophagien; com. tr, commissure tritocérébrale; D, deutocérébron; g. fr, ganglion frontal; g. hyp, ganglion hypocérébral; g. ss. œs, ganglion sous-œsophagien; l. op. s, lobe optique sectionné; m. dil. ph. d. a, d. p, l, v, muscles dilatateurs pharyngiens dorsaux antérieurs, dorsaux postérieurs, latéraux, ventraux; n. ant, nerf antennaire; n. aor, nerf aortique; n. ca, nerf cardiaco-allate; n. cc I, II, III, *nervi corporis cardiaci* I, II, III; n. c. max (n. cc IV), nerf cardiaco-maxillaire ou *nervi corporis cardiaci* IV (l'appellation n. cc IV a été donnée de façon générale aux nerfs reliant les organes rétro-cérébraux au ganglion sous-œsophagien, dont l'existence déjà signalée dans quelques ordres semble constante. Elle représente, outre un lien nerveux entre le ganglion sous-œsophagien et les *corpora allata*, un lien entre ce premier organe et les *corpora cardiaca*); n. lab, nerf labial; n. max, nerf maxillaire; n. md, nerf mandibulaire; n. oc, nerf ocellaire; n. œs, nerf œsophagien; n. opt, nerf optique; n. rec, nerf récurrent; n. teg, nerf tégumentaire; P, protocérébron; pr. cc, prolongement des *corpora cardiaca;* T, tritocérébron; v. dors, vaisseau dorsal.

dorsaux, latéraux et parfois ventraux (*Aeshna*, *Rhyparobia*, *Carausius*, *Gryllus*, *Locusta*, *Antherea*). L'origine des fibres qui composent ces derniers rameaux pourrait être toutefois sympathique et non cérébrale, car une connection entre les *nervi corporis cardiaci* III et le nerf récurrent a été observée dans certains cas (*Aeshna*, *Carausius*, *Gryllus*). La composition des *nervi corporis cardiaci* III serait alors hétérogène et ce n'est qu'un nombre restreint d'axones qui se termineraient au niveau des *corpora cardiaca*. Leur signification pourrait être neurosécrétoire puisque des éléments neurosécréteurs existent, de façon assez générale, en nombre restreint également, dans le tritocérébron des Insectes.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) M. DUPONT-RAABE, *Zweites Intern. Symp. Neurosekretion*, Springer-Verlag, 1957, p. 85-90.

(2) M. RAABE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1171.

(3) *Zoologica*, 1936, p. 93.

(4) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 67, 1942, p. 56-58.

(5) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, suppl., 32, 1948, p. 1-227.

(6) *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 83, nº 2, 1952, p. 150-164.

(7) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1240.

(8) *Nytt. Mag. Zool.*, 7, 1958, p. 1-132.

(9) *J. Morphol.*, 108, nº 2, 1961, p. 219-261.

(Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.)

GÉNÉTIQUE. — *Les phénotypes* ornatum *de l'Isopode Flabellifère* Sphæroma serratum (*F.*); *description du phénotype* « ornatum *réduit* ». Note (*) de M. **Charles Bocquet**, transmise par M. Louis Fage.

Description d'un phénotype « *ornatum* réduit », présent, à côté d' « *ornatum* typique » et d' « *ornatum* noir », dans quelques populations de *S. serratum* de la côte septentrionale du Cotentin.

Dans le Mémoire relatif au polychromatisme des *S. serratum* des côtes armoricaines (Bocquet, Lévi, Teissier, 1951) ([1]), nous avons décrit et figuré un phénotype *ornatum* qui, en raison du choix initial que nous en avons fait et de sa présence dans la presque totalité des populations prospectées, peut être qualifié de « typique ». La figure 1 *a* rapelle la disposition caractéristique des plages rouge brun tranchant sur fond blanc, pour un *ornatum* moyen pris comme type de référence. Dès 1951, nous avons insisté sur l'existence de variations très nombreuses chez les *ornatum*; mais ces variantes, jouant sur la nuance (allant d'un rouge chaudron à un rouge brunâtre ou violacé) ou sur l'extension des zones colorées, restent suffisamment minimes, dans toutes les populations de Bretagne, du Cotentin occidental et oriental et du Calvados, pour que la détermination des *ornatum* n'y offre pas de difficultés sérieuses et que ces *ornatum* puissent être globalement considérés comme « typiques ». La réalisation du phénotype dépend d'un gène *O*, responsable à la fois du dessin coloré et de la couleur du pigment; l'étude des gènes modificateurs qui provoquent sans doute le polychromatisme mineur des « *ornatum* typiques » n'a pu être menée à bien, en raison des difficultés que soulève toute étude de génétique formelle chez *S. serratum*.

Certaines populations de *S. serratum* de la côte Nord du Cotentin présentent au contraire, à côté d' « *ornatum* typiques », un faible pourcentage d'*ornatum* exceptionnels, appartenant à deux catégories bien distinctes.

a. Les « *ornatum* noirs » (Bocquet, 1960) ([2]) sont structuralement « typiques », mais ne possèdent que du pigment noir, à l'exclusion de tout chromatophore rouge. Il est remarquable que le phénotype « *ornatum* noir », très localisé sur nos côtes, ne se retrouve, dans l'état actuel de nos connaissances, que dans la région de Naples, d'où Consiglio ([3]) l'a fait connaître, sous le nom de phénotype *nigrum*, pendant que ma Note de 1960 était en cours d'impression. Il existe d'ailleurs, à côté d' « *ornatum* noirs », des *ornatum* qui, à première vue, paraissent noirs, mais possèdent, notamment sur l'abdomen, de rares chromatophores rouges; ces caractères « noir » et « noir rouge » d'*ornatum* sont héréditaires.

b. Les « *ornatum* réduits » adultes diffèrent tous des « *ornatum* typiques », d'un point de vue structural, par une réduction très notable de leurs plages

colorées (*fig.* 1 *b*). En particulier, la tête et les trois premiers segments thoraciques libres sont généralement entièrement blancs; il subsiste cependant parfois une bande pigmentée plus ou moins étroite sur le 1er segment thoracique; les plages colorées du 4e segment thoracique sont très réduites, celles des 5e et 6e segments absentes; enfin, et ce caractère fournit un repère particulièrement net, le pléotelson est dépourvu du croissant postérieur qui existe chez tous les « *ornatum* typiques » et chez les « *ornatum* noirs », les uropodes étant eux-mêmes incolores ou blancs. La colo-

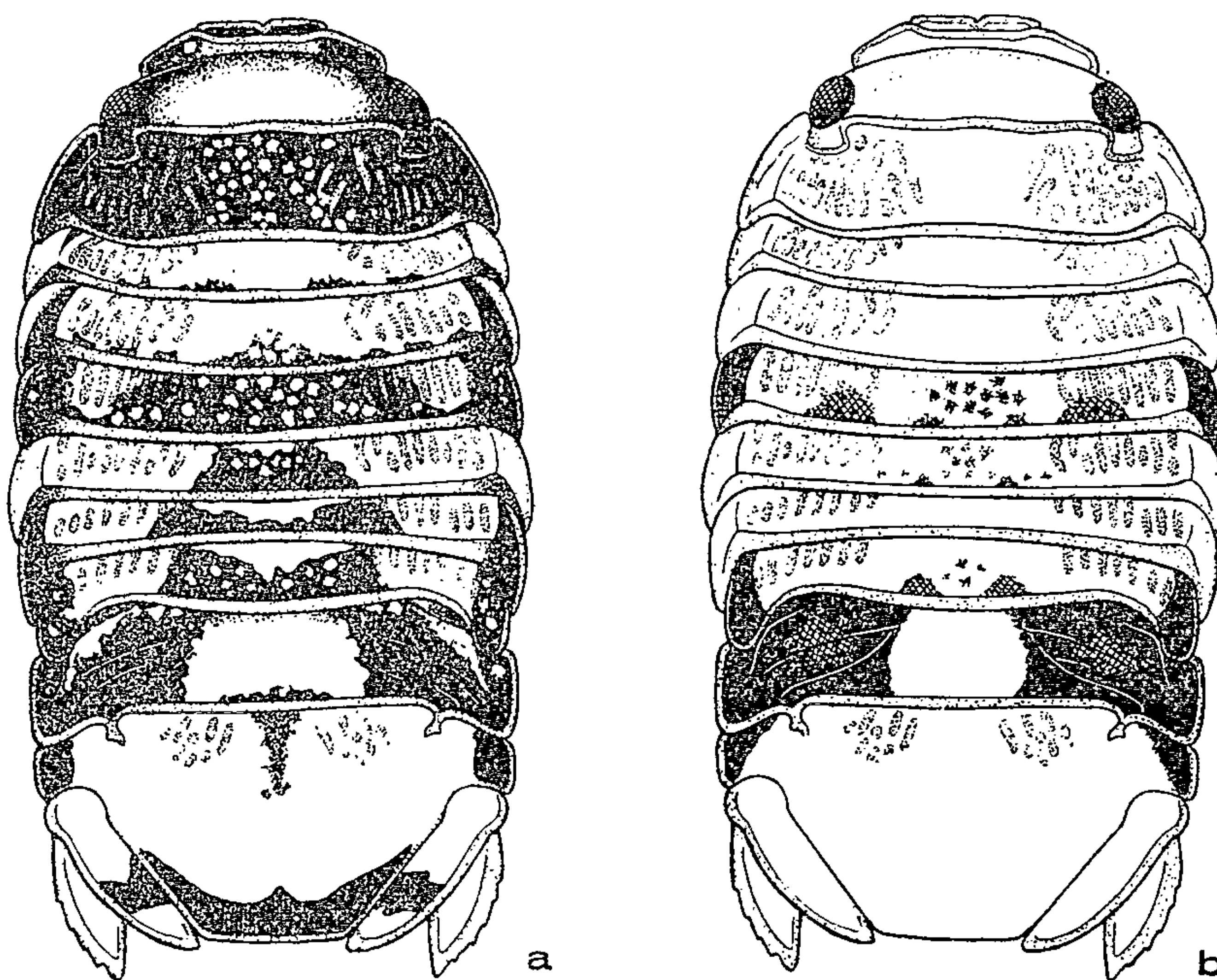


Fig. 1. — Phénotypes *ornatum* de *S. serratum* (F.). *a*. dessin structural commun aux « *ornatum* typiques » (plages colorées brun rouge) et aux « *ornatum* noirs » (plages colorées noires); *b*. « *ornatum* réduit » (les plages ocres ont été schématisées par un quadrillage, les plages noires ou les chromatophores noirs par un noir dense ou un pointillé).

ration des « *ornatum* réduits » est également remarquable : le phénotype est normalement bicolore : noir et orangé plus ou moins bistre. Les hydrides « *ornatum* typiques »-« *ornatum* réduits » sont du type réduit et bicolores, les plages noires des « *ornatum* réduits » étant remplacées par des plages rouge brunâtre.

Les *ornatum* « réduits » et « typiques » se ressemblent si peu que leur groupement à l'intérieur d'un même phénotype majeur demande à être justifié. En fait, la différence entre les jeunes de ces deux catégories est beaucoup moins marquée que celle qui sépare les adultes : les jeunes « *ornatum* réduits » se reconnaissent pourtant grâce à l'absence de pigmentation sur la tête et la partie postérieure du pléotelson, à l'atténuation ou à l'absence totale de la coloration du 1er segment thoracique, à la coloration

noire et ocre jaune des parties colorées, qui sont relativement beaucoup plus étendues qu'elles ne le sont chez les adultes.

Au cours du développement ultérieur des « *ornatum* réduits », tout se passe, sauf au niveau du bloc des segments abdominaux antérieurs, comme si les plages colorées ne subissaient qu'une extension très faible, en comparaison de celle qui survient chez les « *ornatum* typiques ». Il en résulte une sorte de dilution de la coloration et une régression relative du dessin structural, assez variable suivant les individus, mais qui, dans les cas extrêmes, peut aboutir à masquer les affinités phénotypiques réelles et à rendre certains « *ornatum* réduits » difficilement discernables d'*albicans*. L'étude génétique des « *ornatum* réduits » confirme, d'autre part, leur parenté avec les « *ornatum* typiques ». Il n'est pas exclu que certains phénotypes décrits par Okay (4), des côtes turques, se rapprochent des « *ornatum* réduits » de la région de Cherbourg.

Enfin, bien que des arguments génétiques décisifs n'aient pu être obtenus, il semble qu'on puisse ranger le mutant *marmoratum* (Bocquet, 1960) (5), des côtes marocaines, dans le groupe relativement complexe que constituent les phénotypes *ornatum* de *S. serratum*.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) BOCQUET, LÉVI et TEISSIER, *Arch. Zool. exp. gén.*, 87, 1951, p. 245-297.

(2) BOCQUET, *Bull. Soc. Lin. Normandie*, 10e série, 1, 1960, p. 204-209.

(3) CONSIGLIO, *Atti Soc. It. Sc. Nat. Mus. Civ. St. Nat. Milano*, 99, 1960, p. 410-430.

(4) OKAY, *Rev. Fac. Sc. Univ. Istanbul*, 9, série B, 1943, p. 204-226.

(5) BOCQUET, *Crustaceana*, 1, 1960, p. 34-38.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Caen.*

PHARMACOLOGIE. — *Exaltation de la toxicité absolue de certaines amines sympathomimétiques par la thyroxine* [1]. Note [*] de M. **Bernard Halpern**, Mme **Carola Drudi-Baracco** et Mlle **Denise Bessirard**, transmise par M. Robert Courrier.

L'administration de L-thyroxine exalte d'une manière considérable la toxicité *absolue* de certaines amines sympathomimétiques : la toxicité de la DL-amphétamine et de la L-éphédrine est augmentée respectivement de 20 et 15 fois environ et celle de la dopa, de la dopamine de 7 fois environ. La toxicité de la tyramine et celle de la noradrénaline sont plus faiblement influencées, et celle de la mépyramine reste inchangée. Les implications de cette observation sur le plan pharmacologique, physiologique et thérapeutique sont discutées.

Au cours des recherches que nous poursuivons sur le mécanisme de la « toxicité de groupe » induite chez la Souris [2] par certaines amines sympathomimétiques, par des précurseurs des catécholamines [3] ou par des substances douées de propriétés inhibitrices de la monoamine oxydase [4], nous avons observé que la toxicité absolue de certaines de ces substances se trouve considérablement augmentée chez l'animal sous l'effet du traitement avec la thyroxine.

Ce sont les résultats de ces observations que nous vous proposons de résumer dans cette Note.

1. Méthodes expérimentales. — Toutes les expériences ont été réalisées sur des souris mâles « Swiss » de 20 à 23 g, provenant du même élevage.

Nous avons étudié la toxicité des substances suivantes : sulfate de DL-amphétamine; chlorhydrate de L-éphédrine; sulfate de tyramine; la DL-β-(3.4-dihydroxyphényl) alanine (dopa); la β-(3.4-dihydroxyphényl) éthylamine (dopamine); le chlorhydrate de noradrénaline; le chlorhydrate de NN-diméthyl-N'*p*-méthoxybenzyl-N'-pyridyléthylamine (mépiramine). La L-thyroxine « Roche » a été administrée à la dose uniforme de 5 mg/kg pendant une durée allant de 3 à 6 jours. Toutes ces substances ont été introduites dans l'organisme par voie intrapéritonéale. La mortalité a été relevée pendant les 24 h qui suivirent. Pour éviter toute interférence avec l'effet de « toxicité de groupe » de certaines de ces substances [2], les animaux ont été maintenus isolés durant l'observation. La température ambiante variait entre 26 et 29°C.

2. *Résultats.* — Les résultats sont groupés dans le tableau I.

L'analyse des résultats réunis dans le tableau I permet de dégager trois ordres de faits :

1° *Exaltation de la toxicité de certaines amines phénoliques par la thyroxine.* — La toxicité de certaines amines phénoliques se trouve considérablement augmentée à la suite d'un traitement préalable de l'animal avec la thyroxine. Cette augmentation de la toxicité est sélective. La

. . . .

TABLEAU I.

Comparaison de la toxicité absolue de quelques amines sympathomimétiques chez la Souris témoin et la Souris traitée avec la L-thyroxine.

La thyroxine a été administrée à la dose uniforme de 5 mg par kilogramme et par jour.

Substances administrées.	Dose (mg/kg).	Durée du prétraitement avec la thyroxine (jours).	Mortalité. Nombre animaux morts / Nombre animaux utilisés.	Mortalité. Pourcentage de mortalité.
Sulfate de DL-amphétamine...	30	Néant	2/25	8
	50	»	13/40	32
	80	»	24/40	60
	100	»	27/30	90
Sulfate de DL-amphétamine après thyroxine............	2,5	3	0	0
	5	3	4/10	40
	8	3	16/16	100
	10	3	10/10	100
	4	4	1/6	16
	8	4	10/10	100
	1	5	0/10	0
	2,5	5	3/10	30
	5	5	10/10	100
Chlorhydrate de L-éphédrine...	50	Néant	0/10	0
	75	»	4/10	40
	125	»	8/10	80
Chlorhydrate de L-éphédrine après thyroxine............	5	3	0/10	0
	10	3	4/10	40
	5	6	5/10	50
	10	6	10/10	100
Sulfate de tyramine..........	40	Néant	0/6	0
	100	»	0/5	0
	500	»	3/10	30
	800	»	10/12	84
Sulfate de tyramine après thyroxine..................	50	3	0/10	0
	250	3	6/10	60
	500	3	8/10	80
DL-dopa..................	500	Néant	0/30	0
	700	»	8/64	12
	1400	»	7/42	16,6
	2800	»	21/30	70
DL-dopa après thyroxine.....	100	3	0/10	0
	200	3	3/30	10
	400	3	10/12	83
Dopamine..................	1000	Néant	1/6	6
	1500	»	4/7	56
	2500	»	6/6	100
Dopamine après thyroxine....	250	3	5/10	50
	500	3	8/10	80
	1000	3	18/20	90

Substances administrées.	Dose (mg/kg).	Durée du prétraitement avec la thyroxine (jours).	Mortalité. Nombre animaux morts / Nombre animaux utilisés.	Pourcentage de mortalite.
Chlorhydrate de noradrénaline.	5	Néant	0/10	0
	10	»	10/20	50
Chlorhydrate de noradrénaline aprés thyroxine	5	3	5/10	50
	10	3	6/10	60
	10	6	8/10	80
Mépyramine	60	Néant	0/6	0
	75	»	6/22	18
	100	»	19/30	63
Mépyramine après thyroxine...	60	3	1/16	6
	75	3	3/10	30
	100	3	9/10	90

toxicité de l'amphétamine et de l'éphédrine est accrue d'environ 20 fois; celle de la dopa et de la dopamine de 7 fois; celle de la tyramine et de la noradrénaline sont augmentées de 100 à 200 %. Celle de la mépyramine est pratiquement inchangée.

2° *Influence de la durée du prétraitement avec la thyroxine.* — L'effet de la thyroxine n'est pas immédiat. La potentialisation de la toxicité des substances sympathomimétiques ne devient maximale que 2 à 3 jours après le début du traitement. Ceci suggère que le phénomène décrit ici est lié aux modifications métaboliques causées par l'hormone thyroïdienne. La prolongation du traitement thyroxinique au-delà de 5 jours accroît encore la sensibilité de l'animal aux amines sympathomimétiques.

3° *Influence de la dose de thyroxine.* — Dans cette étude, les doses de thyroxine utilisées sont relativement élevées. D'autres expériences portant sur la « toxicité de groupe » suggèrent que le phénomène décrit ici peut être obtenu avec des doses nettement plus petites. L'étude concernant les doses de la thyroxine est actuellement en cours.

3. Discussion des résultats. — Vouloir considérer les données rapportées ici comme un exemple banal de potentialisation de la toxicité d'une drogue par une autre, équivaudrait à méconnaître la portée plus générale du phénomène décrit en raison des substances impliquées.

Sur le plan pharmacologique, nos résultats mettent en évidence que l'hormone thyroïdienne exalte d'une manière considérable la toxicité de certaines amines sympathomimétiques, puisque pour certaines d'entre elles cette augmentation va jusqu'à 20 fois. Cette exaltation de la toxicité est sélective. Une question importante se pose : ne faut-il pas à la lumière de ces faits, reconsidérer la définition même de la toxicité de cette famille de substances et les conditions de sa détermination ? Car, on conçoit facilement que celle-ci puisse connaître des écarts importants en fonction de divers facteurs susceptibles de modifier la sécrétion de l'hormone

thyroïdienne : origine, saisons, alimentation, période de l'activité génitale, etc.

Sur le plan physiologique, nos résultats posent le problème du mécanisme par lequel l'hormone thyroïdienne exalte la toxicité de certaines substances sympathomimétiques. Ces substances appartiennent à deux groupes différents : l'amphétamine, l'éphédrine et la tyramine font partie de la série d'amines adrénergiques qui semblent agir indirectement, par la libération de catécholamines tissulaires ([5]); la dopa et la dopamine sont, elles, les précurseurs directs des catécholamines.

Il serait tentant de considérer alors que le facteur commun sur lequel agit la thyroxine est la noradrénaline. Cependant une telle hypothèse se heurte à une objection du fait que la toxicité de la noradrénaline n'est pas influencée dans la même mesure par le traitement thyroxinique. Il est également difficile d'expliquer la raison pour laquelle la toxicité de la tyramine est moins fortement augmentée, car la tyramine est également douée de propriétés noradrénalino-libératrices ([5]). Des études, s'étendant à d'autres substances de cette famille sont nécessaires avant qu'on puisse formuler une hypothèse valable.

Sur le plan clinique, nos observations posent des problèmes ayant des implications pratiques : 1° danger éventuel d'emploi des drogues sympathomimétiques et plus particulièrement de l'amphétamine et de l'éphédrine chez les sujets hyperthyroïdiens; 2° danger de l'association des amines sympathomimétiques avec la thyroxine, car chez les animaux traités avec la thyroxine la dose léthale de ces substances approche sensiblement la dose thérapeutique.

(*) Séance du 12 août 1963.

(1) Cette étude a été réalisée avec l'aide d'une subvention de la Délégation générale de la Recherche Scientifique et Technique (Convention n° 61 FR 064).

(2) B. N. HALPERN, C. DRUDI-BARACCO et D. BESSIRARD, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 769.

(3) B. N. HALPERN, C. DRUDI-BARACCO et D. BESSIRARD, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 85.

(4) B. N. HALPERN, C. DRUDI-BARACCO et D. BESSIRARD, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1238.

(5) J. H. BURN et M. J. BRAND, *J. Physiol.* (London), 144, 1948, p. 314.

(*Chaire de Médecine expérimentale du Collège de France.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Évolution de la localisation du germanium chez la Souris après ingestion de tétraéthylgermane.* Note (*) de M. **Fernand Caujolle**, Mme **Denise Caujolle** et Mlle **Huguette Magna**, transmise par M. René Fabre.

Après ingestion de la moitié de la dose infraléthale de tétraéthylgermane, on observe chez la Souris une localisation primaire du germanium au niveau des reins, puis une localisation secondaire au niveau des tissus graisseux, de la rate et des os; ces derniers retiennent le germanium de façon prolongée.

La répartition du germanium a été étudiée après administration à la sonde œsophagienne d'une quantité de tétraéthylgermane de 0,50 g/kg, soit la moitié de la dose infraléthale ([1]). Les essais ont été réalisés sur des souris Swiss de poids initial égal à 26 ($\pm$ 3) g, le tétraéthylgermane étant dissous à 10 % dans de l'huile d'olive.

Les animaux ont été sacrifiés par saignée carotidienne en des temps variables après l'ingestion, qui fut toujours unique. Les poids des animaux, légèrement diminués au cours des quatre premiers jours, augmentent ensuite avec la prolongation des épreuves et atteignent 40 ($\pm$ 2) g au terme des plus longues échéances d'observation; le poids des témoins est rejoint au 10e jour; malgré l'amaigrissement transitoire initial, l'habitus des animaux reste normal.

Le dosage du germanium dans les organes prélevés par autopsie et dans les excréta a été réalisé, après minéralisation sulfonitrique et extraction à la méthylisobutylcétone, au moyen de la réaction colorée à la 9-phényl-2.3.7, trioxy-6 fluorone, par spectrophotométrie (5 040 Å). Une courbe d'étalonnage a été établie avec une solution de référence, titrée à 10 µg de germanium par millilitre. La limite de sensibilité, dans nos conditions expérimentales, était de 0,01 µg ([2]).

Les dosages effectués avec la collaboration technique de Mlle Sirven ont porté sur le sang, le foie, les reins le pancréas, la rate, le poumon, le cerveau, les os et les graisses. L'impossibilité d'une récolte complète des excréta (fèces, urines) n'a pas permis de dresser un bilan des éliminations; cependant, à divers stades d'observation, le germanium a été recherché et éventuellement dosé dans les matières rejetées, dont la réabsorption par l'animal a été évitée dans toute la mesure du possible.

Les animaux (deux à huit par série) ont été sacrifiés aux échéances suivantes : 1, 2, 4, 8 et 16 h; 1, 2, 3, 4, 7, 15, 20, 30, 40, 50 et 70 jours; un ensemble de 960 dosages a été effectué. Les résultats peuvent être réunis en trois groupes.

1° *Échéances inférieures à* 16 h. — Le germanium se retrouve au bout de 1 h dans le sang (où il prédomine dans le plasma), les reins, le foie le poumon; la diffusion est remarquablement rapide et à la 16e heure,

le germanium est dosable dans tous les viscères examinés, sa concentration rénale étant très nettement prépondérante. L'excrétion est très précoce : l'urine et les matières fécales peuvent dépasser la teneur en germanium de 300 μg/g.

A la 16[e] heure, les localisations les plus élevées se trouvent réalisées dans les dépôts graisseux et dans les reins.

2° *Échéances comprises entre* 24 h et 7 jours. — Rapidement les graisses se déchargent tandis que les dépôts de germanium s'intensifient dans le tissu osseux; l'élimination urinaire demeure importante, cependant la concentration rénale devient inférieure à la concentration hépatique.

Les teneurs en germanium du poumon et du pancréas décroissent progressivement; la rate, siège d'une concentration importante, conserve au 7[e] jour une charge notable : elle est congestive et hyperplasique. On observe des signes d'alvéolite hémorragique au niveau du poumon, des foyers congestifs dans les espaces porte et les glomérules rénaux ([1]).

3° *Échéances comprises entre* 15 *et* 70 jours. — Il est remarquable de constater la fixation prolongée du germanium au niveau des os (surtout des os plats) et de la rate. Le cerveau s'appauvrit moins vite que les graisses qui ne sont exonérées de germanium qu'au 30[e] jour; seul le poumon s'affranchit presque complètement dès le 15[e] jour.

A partir du 10[e] jour le germanium du sang est plus abondant dans les éléments figurés que dans le plasma, à l'inverse de ce qu'on observait aux premiers stades des essais. Les éliminations urinaires et fécales persistent à l'état de traces (0,2 à 1 μg de germanium par gramme).

L'état général des animaux n'offre aucun signe d'altération; les autopsies et les examens anatomopathologiques ne révèlent aucune lésion. La croissance pondérale et le comportement sont identiques à ceux des témoins soumis au même régime alimentaire.

Le tableau ci-dessous donne les moyennes des résultats obtenus; les teneurs dans l'urine et dans les fèces ne sont pas rapportées, ces excréta n'ayant pu être récoltés en totalité.

Moyennes des résultats, en microgrammes de germanium par gramme de viscère frais.

	1[er] groupe.		2[e] groupe.		3[e] groupe.	
	1-4 h.	8-16 h.	24 h-3 jours.	4-7 jours.	15-30 jours.	40-70 jours.
Sang total	2,44	2,93	0,85	0,56	0,61	0,33
Foie	2,20	2,90	0,80	0,81	0,82	0,26
Reins	4,10	6,36	0,93	0,58	0,57	0,23
Pancréas	1,72	3,76	1,47	0,95	0,34	0,11
Rate	1,36	2,56	4,98	1,89	1,15	0,41
Poumon	1,76	2,83	1,45	0,56	0,11	0,02
Cerveau	1,41	3,77	0,39	0,38	0,44	0,21
Os	1,69	4,30	10,3	3,61	1,58	1,91
Graisse	1,02	9,64	2,31	–	0,42	0,03

Les résultats réunis à partir de la reprise de la croissance pondérale (4e jour) démontrent qu'un état d'équilibre physiologique floride peut se satisfaire d'une rétention prolongée de germanium : ainsi une intoxication peut se dérouler de façon inapparente sans pour autant perdre ses caractères biochimiques spécifiques, que seule l'évolution de la répartition viscérale permet de reconnaître.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) F. Caujolle, D. Caujolle et H. Bouissou, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 551.

(2) Paschoal Senise et Lilia Sant'Augustina, *Mikrochim. Acta*, 10, 1956, p. 1445 et 4, 1959, p. 572.

VIROLOGIE. — *Étude cytochimique et ultrastructurale de cellules infectées par le virus* K *du Rat et le virus* H_1. Note de MM. **Wilhelm Bernhard, Frédéric H. Kasten** et **Charles Chany**, transmise par M. Robert Courrier.

Les noyaux de fibroblastes de Hamster ou de Rat infectés *in vitro* par le virus K du Rat contiennent des inclusions Feulgen positives. Le microscope électronique révèle dans le nucleoplasme des mêmes cellules un grand nombre de particules dont le diamètre moyen est de 150 Å. Des images semblables ont été observées dans les mêmes souches de cellules infectées par le virus H_1.

Le virus K (ou RV) du Rat, trouvé pour la première fois par Kilham et Olivier [1] dans des sarcomes à cysticerques de cet animal, a des propriétés biologiques communes avec les virus du groupe H, récemment isolés par Toolan et coll. [2], à partir d'extraits de tissus humains normaux et cancéreux injectés à des hamsters nouveau-nés. Ces virus sont de taille réduite, de type DNA, thermorésistants, insensibles à l'éther et hémagglutinants. Certaines souches peuvent avoir une antigénicité commune. Ils provoquent des malformations osseuses (« mongolisme ») et dentaires [[3], [4]]. Le but de notre étude est la mise en évidence morphologique de ces agents et la connaissance de leur évolution intracellulaire.

Des fibroblastes de Rat (souche AT) et de Hamster (souche BHK) ont été cultivés dans le milieu d'Eagle modifié avec 10 % de sérum de veau dans des flacons de pharmacie de 250 ml ou sur des tubes à lamelles. L'inoculum consistait en 0,2 ml de suspension virale contenant 1024 unités hémagglutinantes par millilitre.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1 à 7. — Noyaux de fibroblastes de Hamster étalés sur lamelles et infectés par le virus K depuis 48 h. Fixation acide acétique-alcool (1 : 3).

Fig. 1 : Vert de méthyle pyronine. Inclusion nucléaire (→) (G × 3 750).

Fig. 2 : Feulgen. Inclusions anormales (→) dans une phase précoce de l'infection (G × 3750).

Fig. 3 : Feulgen. Stade dégénératif de l'infection virale (G × 2 250).

Fig. 4 : Feulgen. Cellule binucléée avec inclusion pathologique (→) (G × 3 750).

Fig. 5 : Phase avancée. Masse compacte Feulgen positive occupant une large portion du noyau (G × 3 750).

Fig. 6 : Phase tardive. Noyau fortement Feulgen positif avec trois inclusions (→) dont l'une entourée d'un halo (G × 3 750).

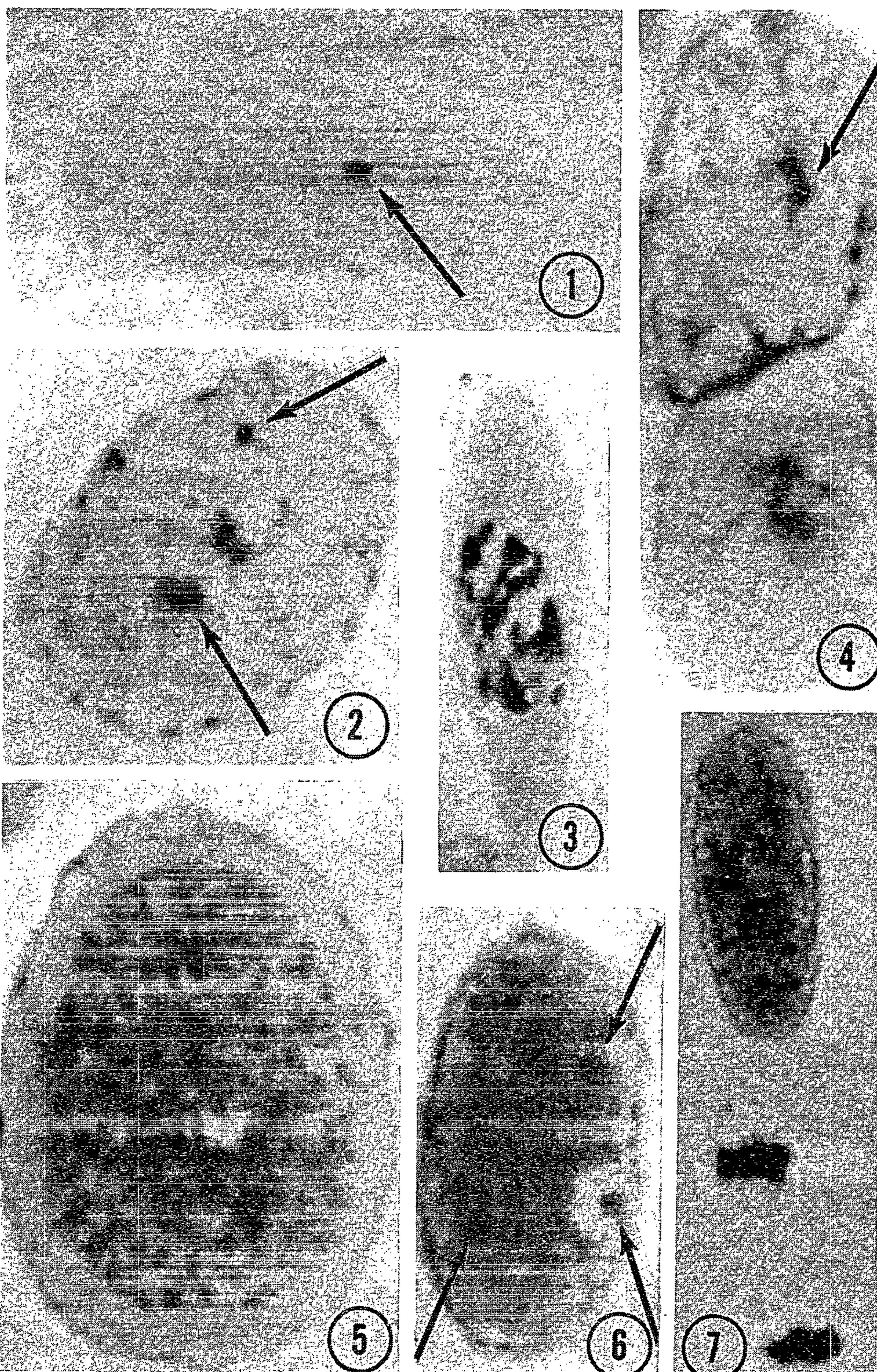
Fig. 7 : Inclusion Feulgen positive en haut. Anaphase en bas (G × 2 250).

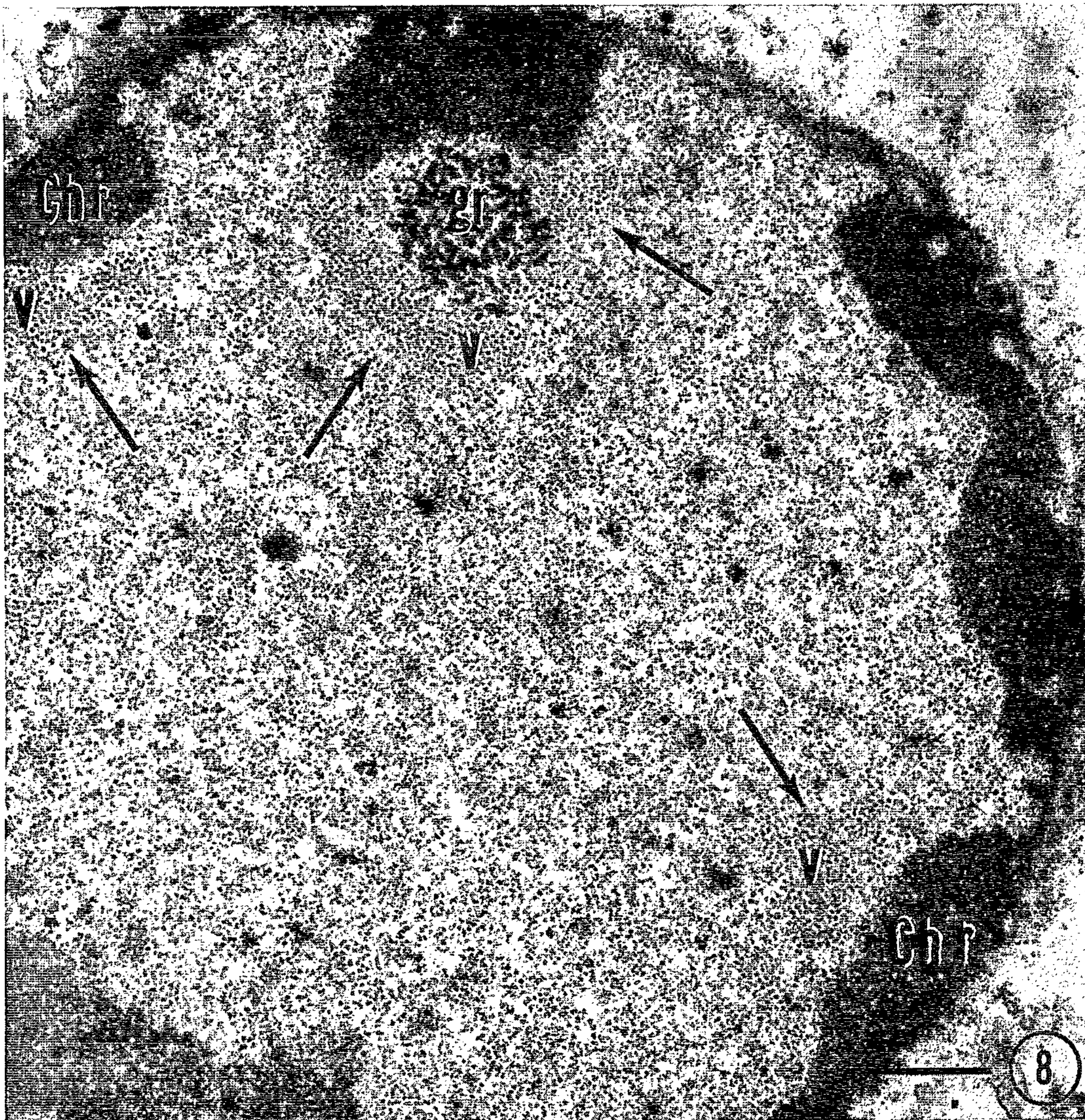
Fig. 8 à 11. — Cultures de fibroblastes de Rat, infectées depuis 4 jours par le virus K. Micrographies électroniques.

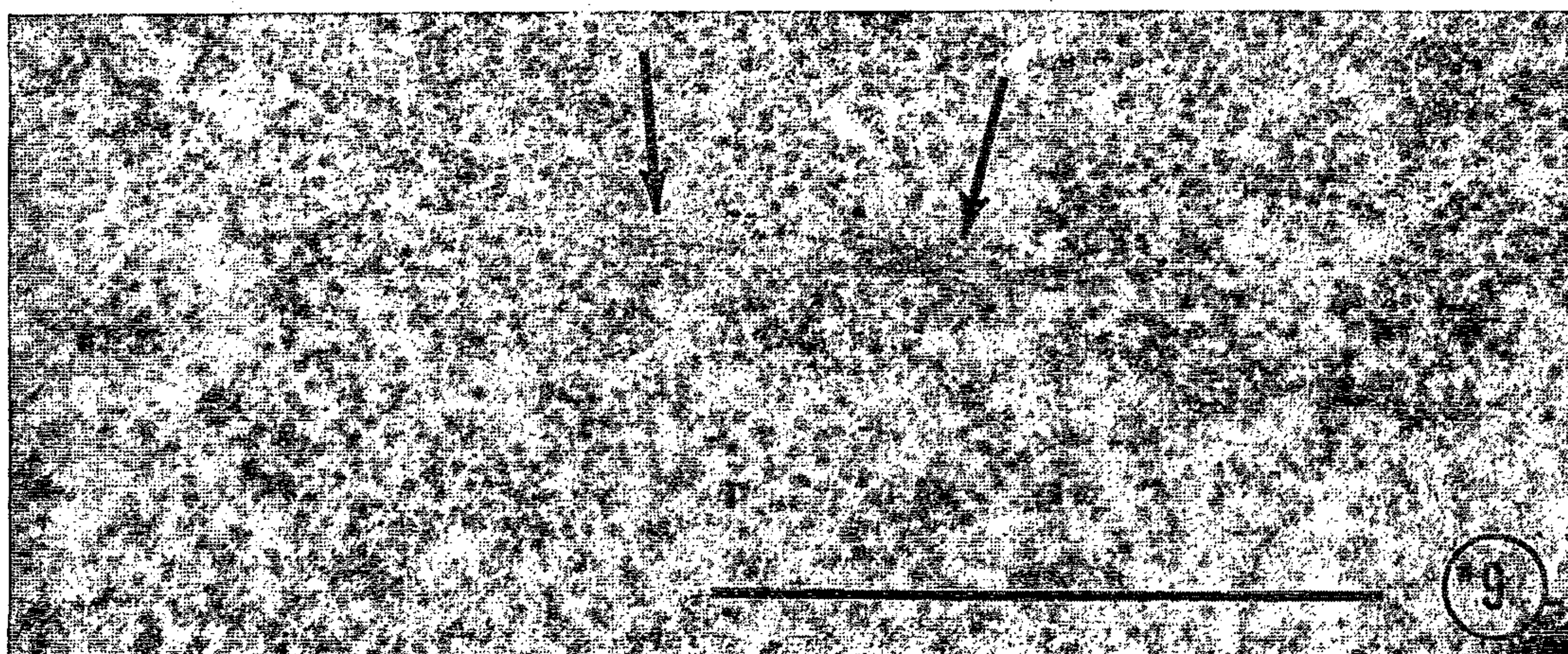
Fig. 8 : Noyau d'une cellule ayant perdu son cytoplasme. Margination de la chromatine (Chr). Apparition d'amas de virus (V) dans la zone interchromatinienne (→), (gr) granules (G × 18 000).

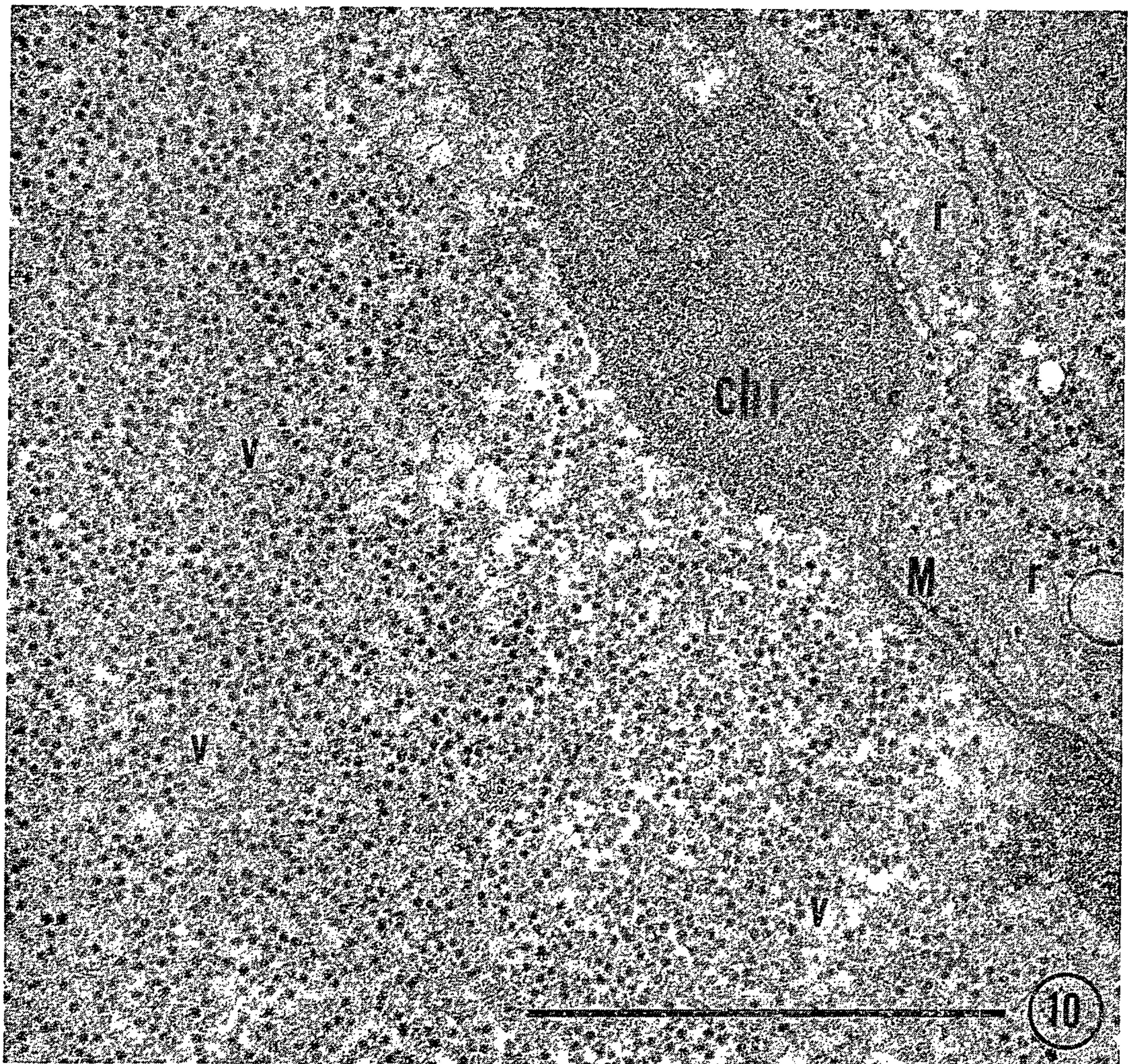
Fig. 9 : Particules virales dans un autre noyau. Présence d'un faisceau de filaments très minces (→) (G × 60 000).

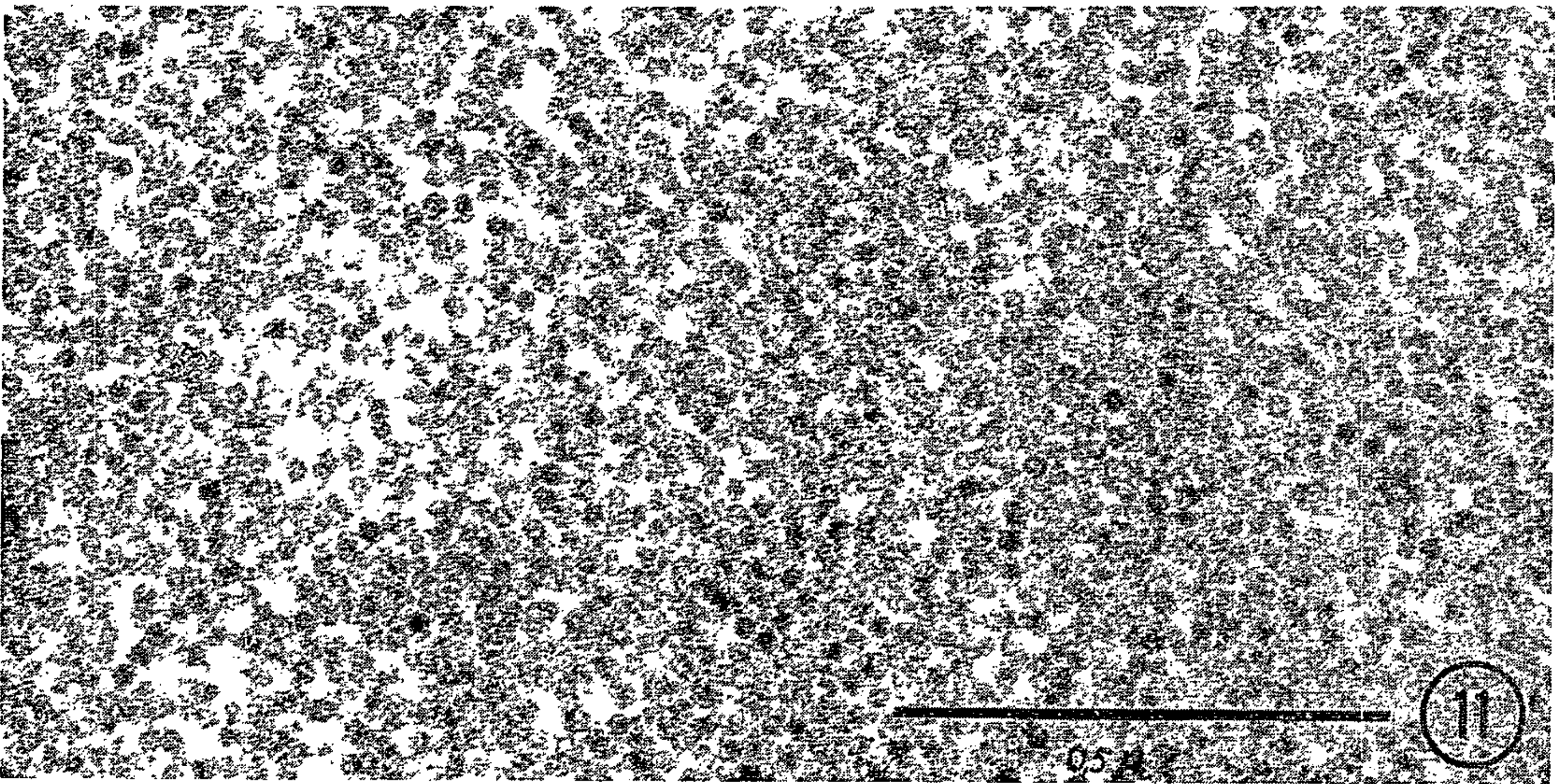
MM. Wilhelm Bernhard, Frédéric H. Kasten et Charles Chany.

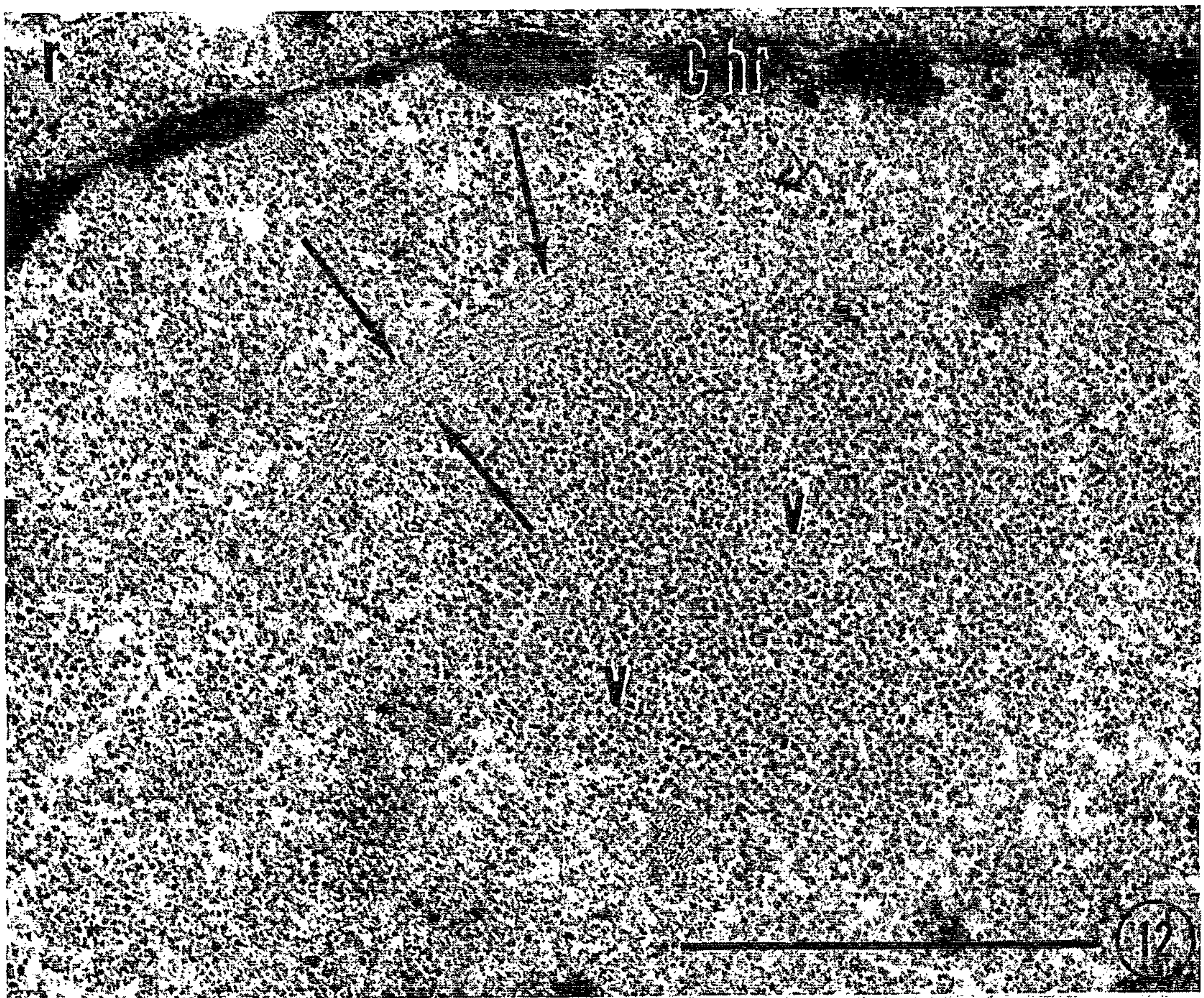



Chr
gr
Chr
8


9


r
Chl
V
V
M
r
V
10


11


r
Chr
v
v
12

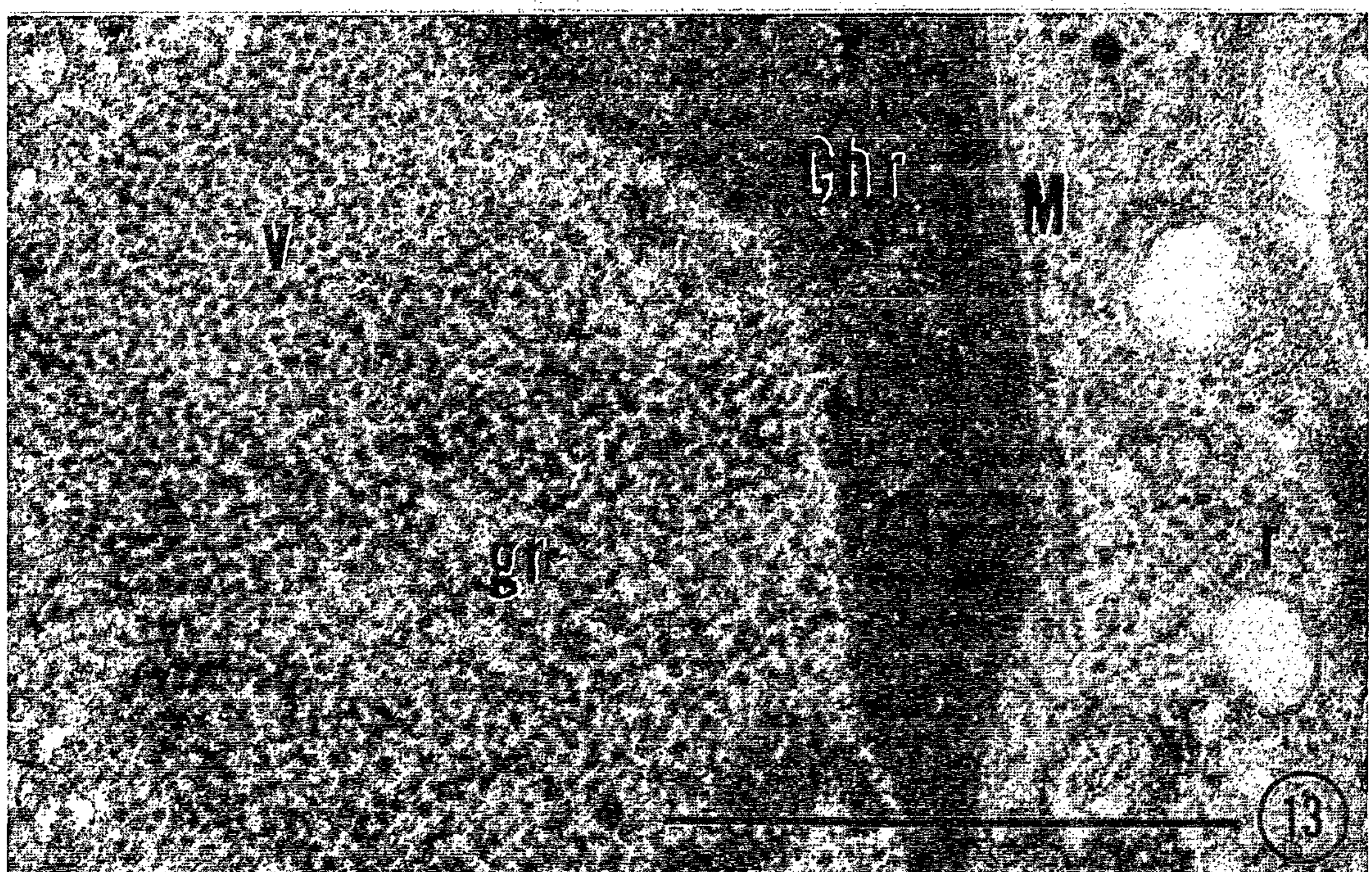

Chr
M
v
gr
r
13

Fig. 10 : Portion d'un noyau contenant un grand nombre de particules virales (V) dont l'aspect est semblable à celui des ribosomes (r) du cytoplasme. Chr, chromatine; M, membrane nucléaire (G × 60 000).

Fig. 11 : Particules virales plus agrandies. Certaines d'entre elles paraissent vides (G × 90 000).

Fig. 12 à 13. — Fibroblastes de hamsters infectés par le virus H_1 depuis 7 jours.

Fig. 12 : Portion d'un noyau avec amas de virus (v) et un faisceau de fibrilles minces (→) (G × 50 000).

Fig. 13 : Portion d'un noyau avec amas de virus et granules (gr) plus irréguliers. Chr, chromatine; M, membrane nucléaire, r, ribosomes (G × 60 000).

Les cellules infectées et témoins ont été fixées pour les études cytochimiques à l'acide acétique-alcool 1 : 3; les colorations utilisées ont été le vert de méthyle pyronine, l'acridine orange à 0,01 % à pH 4,0, la réaction de Feulgen ordinaire et l'acriflavine de Schiff ([5]). Les cellules destinées à l'examen électronique ont été fixées pendant 15 à 30 mn au glutaraldéhyde 1,5 % tamponné au phosphate, post-fixées à l'acide osmique 1 h et incluses à l'Épon. Les coupes ultrafines ont été colorées, soit à l'acétate d'uranyle, soit au plomb selon la méthode A de Karnovsky et examinées au microscope électronique Elmiskop I.

Les *lésions nucléaires* induites par le virus K sont bien visibles au *microscope optique* après 48 h d'infection, mais concernent, dans les conditions de nos expériences, moins de 5 % des cellules. On observe une margination de la chromatine, l'apparition de granules isolés ou multiples (*fig.* 1 à 4), ou des masses homogènes et denses, détachées de la membrane nucléaire et fortement colorables par la réaction de Feulgen (*fig.* 5 à 7), au vert de méthyle et à l'acridine orange qui leur procure une fluorescence jaune-verte. La teneur en DNA des cellules infectées est d'autant plus élevée que l'infection est plus avancée. Les nucléoles semblent alors disparaître. Les lésions nucléaires décrites ici sont semblables à celles obtenues dans le même matériel coloré à l'hématoxyline et au Giemsa ([6]) et à celles signalées chez *Mastomys* et colorables au Feulgen ([7]).

L'examen au *microscope électronique* porte sur 12 cultures infectées par le virus K et 6 témoins. Parmi les prélèvements infectés entre 1 et 6 jours, sept ont montré des altérations nucléaires pathologiques dans un faible nombre de cellules.

Dans les stades précoces on note une margination de la chromatine, un aspect finement grenu de la zone interchromatinienne et une densification du cytoplasme. D'autres noyaux contiennent de petits amas compacts situés à la périphérie du noyau et composés de milliers de très petites particules sphériques ou allongées d'un diamètre variant entre 150 et 180 Å (*fig.* 8 et 9). En l'absence de toute autre évolution morphologique, nous considérons celles-ci comme des virions ([8]). Elles ne possèdent pas de membrane. Leur taille et leur contraste permettent de les comparer

aux ribosomes (*fig.* 10). Certaines particules sont très denses, d'autres au contraire paraissent vidées de leur substance centrale (*fig.* 11). Il peut s'agir, soit d'une extraction due aux techniques employées, soit d'une formation de particules sans nucléoïdes. On note parfois la présence de formes en bâtonnet ou en chaînette. Aucun arrangement cristallin des virus n'a pu être décelé. Enfin, on peut découvrir des faisceaux de 10 à 20 fibrilles très minces, légèrement sinueuses, d'un diamètre de 100 Å environ et possédant une fine périodicité (*fig.* 9). En plus, on trouve fréquemment à proximité des virus des amas de granules très osmiophiles et de forme irrégulière dont la taille peut varier entre 300 et 500 Å (*fig.* 8.) Leur signification est encore obscure.

Plus tard, ces particules virales sont dispersées en très grand nombre dans le nucléoplasme où l'on voit de nombreuses anomalies structurales : invagination et enroulement du feuillet interne de la membrane nucléaire, apparition de corps denses multiples à contours irréguliers et finalement rupture de la membrane nucléaire.

L'étude ultrastructurale du virus H_1 porte sur 16 cultures dont 5 témoins. Aucun examen cytochimique n'a été effectué sur ce matériel. Des lésions précoces ont été vues dans quatre cas et des lésions plus avancées dans deux cas. Les altérations cellulaires provoquées par ce virus sont à tous les points de vue comparables à celles induites par le virus K (*fig.* 12 et 13). Les particules virales ont le même aspect et n'ont été observées que dans le noyau.

Nous pouvons conclure que rien ne permet de distinguer sur les micrographies électroniques les deux virus. Nos observations confirment et complètent celles de Dalton et coll. (9) sur le virus K du Rat et montrent pour la première fois l'évolution de celui-ci en culture de tissu. Quant au virus H_1, les particules que nous avons mises en évidence sont identiques à celles montrées par Chandra et Toolan (10), mais, contrairement à ces auteurs qui ont admis une évolution cytoplasmique, voire même intramitochondriale, nous avons trouvé cet agent exclusivement dans le noyau. Sa localisation cytoplasmique paraît secondaire, due soit à la rupture de la membrane nucléaire, soit à la réabsorption de virus libres par des macrophages. Les corps cytoplasmiques renfermant des particules virales semblent être des phagosomes.

Plusieurs faits sont à souligner. Ces particules ne sont pas toutes sphériques, mais révèlent un certain polymorphisme difficile à expliquer. Elles n'ont jamais montré la moindre tendance vers la cristallisation, ce qui les distingue nettement des autres virus nucléaires. Enfin nous sommes en présence des plus petits virus animaux mis en évidence jusqu'ici.

L'un de nous (F. H. Kasten) a bénéficié d'une bourse de recherches du National Institute of Health, Bethesda. Les souches des virus K et H_1 ont été mises à notre disposition par le Docteur W. P. Rowe du National Institute of Infectious Diseases, Bethesda.

(1) L. KILHAM et L. J. OLIVIER, *Virology*, 7, 1959, p. 428-437.
(2) H. W. TOOLAN, G. DALLDORF, M. BARKLAY, S. CHANDRA et A. E. MOORE, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 46, 1960, p. 1256-1258.
(3) H. W. TOOLAN, *Science*, 131, 1960, p. 1446-1448.
(4) L. KILHAM, *Virology*, 13, 1961, p. 141-142.
(5) F. H. KASTEN, V. BURTON et P. GLOVER, *Nature*, 184, 1959, p. 1797.
(6) C. J. DAWE, L. KILHAM et W. D. MORGAN, *J. Nat. Cancer Inst.*, 27, 1961, p. 221-238.
(7) A. S. RABSON, L. KILHAM et R. L. KIRSCHSTEIN, *J. Nat. Cancer Inst.*, 27, 1961, p. 1217-1223.
(8) A. LWOFF, T. F. ANDERSON et F. JACOB, *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 281-289.
(9) J. A. DALTON, L. KILHAM et R. F. ZEIGEL, *Virology*, 20, 1963, p. 391-398.
(10) S. CHANDRA et H. W. TOOLAN, *J. Nat. Cancer Inst.*, 27, 1961, p. 1405-1459.

(*Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

PATHOLOGIE. — *Sur l'étiologie ricketsienne possible du granulome malin médio-facial (Syndrome de Wegener).* Note (*) de MM. **Jacques Boÿ** et **Raoul Delattre**, transmise par M. Robert Courrier.

Les auteurs à l'occasion de l'observation d'un cas de granulome malin médio-facial évoquant, sur des arguments cliniques, sérologiques et thérapeutiques la possibilité de rattacher cette maladie au groupe des rickettsioses.

Le granulome médio-facial est une maladie, relativement rare, bien étudiée depuis 10 ans par différents auteurs [(1) à (4)] mais on n'en connait pas la cause.

Elle se caractérise par la marche inexorable d'un processus destructif des tissus des cavités naso-pharyngées aboutissant au bout de plusieurs années à la mort.

Du point de vue anatomo-pathologique aucun signe histologique caractéristique ne permet de rattacher cette affection à un groupe nosologique connu. Différentes hypothèses ont été émises quant à sa cause; elles n'ont jusqu'ici pas été vérifiées.

Ayant eu l'occasion d'observer un malade atteint de cette curieuse affection, nous nous sommes attachés à faire quelques investigations tendant à élucider le problème. Deux examens biopsiques successifs ne nous ont pas donné plus de renseignements que ceux connus par la littérature. On peut formellement éliminer toute hypothèse d'une origine néoplasique. Le granulome n'a aucune caractéristique permettant de le rattacher à une lésion inflammatoire spécifique (tuberculose, syphilis, lèpre, ou autre). Nous avons pensé que le mécanisme de cette lésion nécrotique évolutive pouvait être sous la dépendance d'une lésion artériolaire; son évolution chronique inéluctable, par poussées successives a orienté nos recherches dans le domaine des rickettsioses dont l'affinité pour le système artériel est connue. En effet un séro-diagnostic s'est révélé positif à 1/320 pour *Rickettsia* Mooseri. Ce taux de 1/320 peut être considéré comme significatif.

Les séro-diagnostics pour *Rickettsia* Burneti, Prowaseki et Conori étaient négatifs ainsi que pour les néorickettsioses T_{13} et Q_{18}.

D'autre part un compte du débit urinaire d'hématies par minute nous a révélé une hématurie occulte (5 000 hématies mn) ce qui est un argument en faveur d'une lésion artériolaire renale ou d'une glomérulonéphrite.

Enfin l'efficacité du traitement par la tétracycline a été remarquable. A la dose de 1 g par jour, ce malade dont la lésion était au moment où nous l'avons vu, en période d'évolution rapide, a subi une transformation spectaculaire de son état.

La maladie qui évoluait par poussée successives de plus en plus graves depuis deux ans, a été guérie en quelques semaines.

Conclusion. — Nous pensons que ces arguments sérologiques, cliniques et thérapeutiques justifient des recherches ultérieures qui, nous l'espérons, viendront apporter des preuves définitives à notre hypothèse de l'étiologie ricketsienne du granulome malin médio-facial.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) M. BOUCHET, *Sur le granulome malin médio-facial*, Exposés annuels d'oto-rhino-laryngologie, Masson, Paris, 1955, p. 332.

(2) M. GIGNOUX, PESTRE et J.-P. HAGNENAUER, *Annales d'oto-laryngo logie*, 74, nº 12, 1957, p. 967-969.

(3) A. AUBIN, B. DUPERRAT et J.-J. DEBAIN, *Annales d'oto-laryngologie*, 75, nºs 10-11, 1958, p. 713-717.

(4) M. A. ROSSERT, *Annales d'oto-laryngologie*, 77, nº 6, 1960, p. 484-486.

(*Centre Hospitalier Universitaire de Reims.*)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 27 mai 1963.)

Note présentée le 13 mai 1963, de MM. *Marcel Perdereau* et *Jean Bardolle*, Étude cinétique de l'oxydation de zirconium aux températures élevées :

Page 4666, légende de la figure 1, *au lieu de* Oxydations à 850°C sous 2 mm d'Hg d'O_2 : ● Face voisine de 100; + ○ Face voisine de 110; ○ Polycristal, *lire* Influence de la pureté du zirconium sur la cinétique d'oxydation de ce métal.

Page 4667, légende de la figure 2, *au lieu de* Zirconium pur. Oxydations à 850°C dans l'air à pression atmosphérique : ● Face voisine de 100; ○ Face voisine de 110; + Face voisine de 111; ○ Polycristal, *lire* Oxydation du zirconium pur.

Page 4668, légende de la figure 3, *au lieu de* Oxydations à 900°C dans l'air à pression atmosphérique : ● Face voisine de 100; ○ Face voisine de 110; + Face voisine de 111; ○ Polycristal, *lire* Influence de la pression d'oxygène sur la cinétique d'oxydation du zirconium Kroll.

(*Comptes rendus* du 5 juin 1963.)

Note présentée le 13 mai 1963, de MM. *Marcel Perdereau* et *Jean Bardolle*, Recherches sur la cinétique d'oxydation de cristaux uniques de cuivre aux températures élevées :

Page 4896, légende de la figure *a*, *au lieu de* Cinétique de formation de Cu_2O à 850°C, *lire* Cinétique de formation de Cu_2O à 850°C sous 2 mm d'Hg d'O_2 : ● Face voisine de (100); $\overset{+}{\circ}$ Face voisine de (110); ◒ Polycristal.

Page 4897, Figure *c*, *ajouter* la légende suivante : Cinétique d'oxydation à 850°C dans l'air à la pression atmosphérique : ● Face voisine de (100); ○ Face voisine de (110); + Face voisine de (111); ◒ Polycristal.

Légende de la figure *d*, *au lieu de* Les triangles correspondent aux résultats des recherches antérieures, *lire* Cinétique d'oxydation à 900°C dans l'air à la pression atmosphérique : ● Face voisine de (100); ○ Face voisine de (110); + Face voisine de (111); ◒ Polycristal. Ces triangles correspondent aux résultats des recherches antérieures [1].

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 AOUT 1963.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du 3rd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FLEMING'S LYSOZYME, qui aura lieu à Milan les 3, 4 et 5 avril 1964.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. PIERRE TARDI présente à l'Académie un Ouvrage intitulé : *Séismologie* dont il a écrit la préface. Cet Ouvrage rend compte de la participation française à l'Année géodésique internationale (A. G. I.).

Il forme un important volume de 240 pages avec de nombreux croquis, photographies, figures et cartes annexes concernant les recherches séismologiques exécutées dans les Alpes occidentales au moyen de grandes explosions provoquées artificiellement et qui ont eu lieu en 1956, 1958 et 1960.

Ce volume, publié par le C. N. R. S., constitue le fascicule 2 de la XIIe série des publications françaises de l'A. G. I. Il est formé par un Mémoire collectif du Groupe d'études des Explosions alpines et est une œuvre de coopération internationale, à la mise au point de laquelle ont plus particulièrement contribué le Professeur H. Closs de l'Université de Hanovre et Mme Y. Labrouste de l'Institut de Physique du Globe de l'Université de Paris.

L'Académie avait été tenue au courant des opérations qui ont eu lieu sur le territoire français :

— tirs de 1 à 10 t d'explosif immergées sous 10 m d'eau au fond du lac des Rochilles dans le Briançonnais par 2 500 m d'altitude, du 24 août au 6 septembre 1956;

— tirs de 1 à 25 t d'explosif immergées par 30 m de profondeur dans le massif granitique du Mercantour par 2 300 m d'altitude, du 4 au 20 septembre 1958. Pour ces derniers tirs, l'organisation matérielle des expériences avait rencontré des difficultés considérables (aménagement de pistes et transport des charges et du matériel).

Ces expériences n'ont pu être menées à bien que grâce à l'appui d'un grand nombre d'organismes et de services français, qu'il ne m'est pas possible de citer ici en détail, mais parmi lesquels on ne peut pas ne pas mentionner les Services scientifiques de Défense Nationale (Comité d'Action scientifique de la Défense Nationale et Direction du Génie), le C. N. R. S., l'Électricité de France, la Compagnie générale de Géophysique, etc.

Les difficultés rencontrées au cours de ces expériences, difficultés d'ordre matériel et d'ordre financier, ont conduit à la création d'une *Association française de Séismologie expérimentale*, fonctionnant sous le régime de la loi de 1901 et pouvant, par conséquent, recevoir des subventions et gérer un budget (malgré tout modeste). L'Académie a bien voulu à plusieurs reprises participer à soutenir cet organisme par des subventions prises sur le fonds Loutreuil. J'assume moi-même les fonctions de Président de cette Association depuis sa création.

C'est au titre de cette Association qu'a été réalisée la participation française à une troisième série d'explosions alpines organisée par nos collègues italiens dans la région d'Ivrea, au voisinage du lac Majeur, région qui est caractérisée par une zone de grandes anomalies gravimétriques.

Les résultats obtenus sont très importants et sont de nature à améliorer beaucoup nos connaissances sur la propagation des ondes séismiques et sur la structure en profondeur des Alpes occidentales. Il est bien certain que, connaissant l'instant précis des explosions et leur position très exacte, les renseignements recueillis sont d'une importance particulière par rapport à ceux que fournissent les séismes *naturels* dont on ignore l'instant précis, ainsi que la position de l'épicentre. Et les problèmes concernant la détection d'explosions souterraines ainsi que leurs principales caractéristiques sont eux-mêmes des problèmes de grande actualité, point sur lequel je m'en voudrais d'insister dans cette enceinte.

Mais l'*interprétation* des résultats obtenus n'en reste pas moins infiniment complexe, surtout dès qu'on veut s'attaquer à la structure en profondeur d'un massif aussi compliqué que celui des Alpes.

On ne s'étonnera donc pas que le volume que je dépose ce jour sur le Bureau de l'Académie présente plusieurs « modèles » différents qui, dans l'état actuel de nos connaissances, paraissent tous également possibles. C'est ainsi que la Commission séismologique européenne a admis la publication simultanée :

— de deux interprétations séismiques;

— de quatre interprétations gravimétriques.

On doit voir là une belle preuve d'objectivité et d'honnêteté scientifique.

Ces interprétations ne sont d'ailleurs pas divergentes et présentent de nombreux points communs. En particulier, les conclusions relatives à la

zone italienne d'Ivrea font toutes ressortir, à des profondeurs inférieures à 10 km, l'existence de couches où la vitesse de propagation est particulièrement élevée et ne se rencontre qu'à la limite de l'écorce et de ce qu'on est conduit à appeler le « manteau supérieur ». Ces conclusions confirment toutes l'existence d'une « racine » sous la chaîne des Alpes occidentales.

M. Pierre Tardi voudrait, pour terminer, souligner combien il est remarquable que la publication des observations, de leurs résultats bruts et des interprétations les plus plausibles, ait suivi au bout d'un laps de temps réduit des expériences sur le terrain dont la réalisation fut, à certains moments, effroyablement difficile. Ce n'est pas toujours le cas et nous devons espérer qu'il en sera de même pour toutes les opérations entreprises dans le monde entier au titre de l'Année géophysique internationale.

M. **Gottlieb Flückiger** fait hommage à l'Académie d'une notice sur le Professeur Gaston Ramon.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° British antarctic survey : *Bulletin* n° 1.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CANCÉROLOGIE. — *Influence de la désoxycorticostérone et de l'hydrocortisone sur la cancérisation du foie du Rat par le p-diméthylaminoazobenzène (DAB).* Note de M. **Antoine Lacassagne** et Mme **Lucienne Hurst**.

1. Les travaux de Richardson et coll. (1953) au moyen de l'hypophysectomie, ceux de Symeonidis et coll. (1954) au moyen de la double surrénalectomie, ont établi que la suppression de l'une ou de l'autre de ces glandes endocrines retarde, voire empêche de se manifester sur le foie du Rat, l'action des colorants azoïques cancérogènes.

L'emploi de corticoïdes, pour chercher à comprendre le mécanisme de cette influence du cortex surrénal, a fourni des résultats contradictoires. Symeonidis et coll. avaient obtenu, sous l'action continue de fortes doses de désoxycorticostérone (qui entraînent l'atrophie du cortex), un effet analogue à celui produit par l'adrénalectomie. Chez les rats intoxiqués par des cancérogènes (azoïque ou amine aromatique), Firminger et Reuber (1961) ont confirmé les résultats des auteurs précédents, tandis que Eversole (1957) et Perry (1961) les contestaient. En revanche, une action accélératrice exercée par la cortisone sur la transformation maligne dans le foie a été signalée par Hoch-Ligeti (1955), ainsi que par Chany et Boy (1960); d'après Perry, ce corticoïde restituerait son efficacité au carcinogène chez des animaux surrénalectomisés, alors que pour Richardson et coll. (1954), seule l'ACTH permet le rétablissement du pouvoir de cancérisation chez les rats hypophysectomisés.

On donnera ici seulement le résultat de quatre des expériences variées, menées parallèlement à celle déjà publiée sur l'action du DAB chez le Rat sauvage ([1]). Elles sont relatives aux modifications qu'apporte, aux méfaits du toxique sur le foie, l'adjonction de désoxycorticostérone d'une part, d'hydrocortisone de l'autre.

2. Tous les rats (Wistar mâles, pesant entre 450 et 250 g) ont reçu l'azoïque dans les conditions précisées antérieurement, mélangé à raison de 0,6 g/kg avec une alimentation pauvre en protéines et en riboflavine ([2]) :

a. Dix-sept animaux ingéraient, en outre, de la désoxycorticostérone incorporée dans le régime (40 mg/kg). Neuf d'entre eux furent sacrifiés respectivement aux 14e, 22e, 35e, 43e, 69e, 92e, 101e, 126e et 160e jour de

l'expérience; les huit autres, tous atteints de cancer du foie, succombèrent ou furent sacrifiés *in extremis* après 164, 182, 184, 184, 188, 189, 190 et 206 jours.

b. Chez 16 animaux, le corticoïde administré avec la nourriture était de l'hydrocortisone (40 mg/kg). Huit d'entre eux furent successivement sacrifiés après 14, 22, 35, 45, 73, 92, 106 et 126 jours; les autres, tous atteints de cancer du foie, sont morts spontanément ou ont été sacrifiés *in extremis* après 164, 169, 176, 185, 205, 230, 234 et 245 jours.

c. La désoxycorticostérone fut introduite par injections sous-cutanées chez sept rats (trois injections de 0,75 mg d'acétate à trois semaines d'intervalle). Ils ont été sacrifiés après 48, 169, 207, 230, 239, 309 et 328 jours; seuls les deux derniers animaux étaient porteurs de cancer du foie.

d. L'acétate d'hydrocortisone fut injecté, avec une posologie différente, à deux lots de rats :

1° Dix ne reçurent que quatre injections, à trois semaines d'intervalle, de 1,66 mg chacune; ils furent autopsiés (la plupart ayant été sacrifiés) à 46, 73, 114, 115, 148, 150, 157, 175, 226 et 388 jours.

2° Sept subirent régulièrement, à intervalle de deux semaines, une injection de 1,66 mg, jusqu'à leur mort; ils furent autopsiés après 49, 56, 57, 76, 177, 196 et 202 jours de traitement.

3. Dans nos conditions expérimentales habituelles, on peut reconnaître six stades successifs dans les modifications progressives subies par le foie des rats soumis à l'intoxication chronique par le DAB seul. Il importe toutefois de rappeler que ces lésions sont très inégalement réparties dans l'organe; aussi, chacun des stades histologiques ici décrits correspond à celui des fragments (parmi ceux prélevés à l'autopsie sur le foie d'un même animal) dont la structure présente les altérations les plus avancées.

La plupart des modifications cytologiques apparues pendant les deux premières semainees sont discrètes, et certaines pourraient ressortir autant au régime carencé qu'au toxique. C'est pourquoi on fera débuter le *premier stade* à la fin de la deuxième semaine du traitement; il s'étend jusqu'à la fin de la quatrième environ. Pendant cette période, le foie conserve un aspect macroscopique normal. Histologiquement, les signes de souffrance puis de dégénérescence des hépatocytes (inégalités de taille des cellules et des noyaux, surcharge graisseuse, etc.) s'accentuent progressivement, entraînant la production de foyers de nécrose dans la région centro-lobulaire. En conséquence, un processus de régénération commence à s'ébaucher dans les espaces portes, à partir de cellules des conduits biliaires. Pendant le *second stade*, qui dure pendant à peu près trois semaines, la surface du foie peut présenter quelques irrégularités. En effet, l'étude histologique permet de suivre un important remaniement de sa structure : la prolifération de minces cordons de petites cellules ovoïdes d'origine

biliaire tend à encercler la périphérie des lobules, à l'intérieur desquels ils pénétreront et qu'ils détruiront par leur poussée invasive. Mais, en même temps, ces éléments se différencient en néohépatocytes et régénèrent une nouvelle structure de tissu hépatique. C'est celle qui va se maintenir pendant le *troisième stade* d'une durée approximative de deux semaines. La surface de l'organe a repris un aspect normal; mais l'examen microscopique montre que le parenchyme est irrégulièrement reconstitué : les sinusoïdes et la veine centrale, souvent dilatés, ont une paroi fragile, et les nouveaux lobules des contours mal définis; les conduits biliaires à cellules cubiques sont largement béants; les hépatocytes de volumes inégaux contiennent souvent un gros noyau plurinucléolé; comme ils subissent une stéatose de plus en plus complète, ils finissent par dégénérer.

Vers la fin de la neuvième semaine de traitement, des changements plus marqués et rapidement progressifs caractérisent le *quatrième stade*. L'organe subit une lente augmentation de poids; à sa surface, qui prend une teinte plus pigmentée, apparaissent de petits nodules blanchâtres très variablement nombreux et disséminés. A mesure que leur fréquence et leur taille augmentent, quelques-uns se distinguent par leur saillie kystique et leur aspect gélatineux. Ces changements macroscopiques correspondent aux lésions histologiques suivantes : tandis que les lobules de « 2e génération » présentent des foyers de nécrose et dégénèrent à leur tour, une seconde poussée de canalicules d'origine biliaire, dont les éléments sont plus irréguliers et se disposent souvent en véritables conduits à large lumière, progressent dans une trame conjonctive. Ils y forment des amas adénomateux et des cholangiectasies, alors qu'en d'autres points une active différenciation de cellules biliaires en hépatocytes de « 3e ordre » édifie des nodules inégaux et d'architecture bouleversée, constitués par des cellules présentant des anomalies variées.

Au *cinquième stade*, les phénomènes précédents s'accentuent avec tendance à la cirrhose nodulaire. Son début correspond à la date où se constatent les premiers caractères cytologiques nets d'une transformation maligne acquise, soit sous forme de fibrocholangiocarcinomes [décrits dans une Note précédente ([6])], soit sous forme d'hépatome *incipiens*. Nous faisons commencer ce stade au début de la 15e semaine, le plus précoce des cancers que nous ayons observé, dans les conditions expérimentales indiquées, l'ayant été au 105e jour. Mais il ne s'agit encore que de cas isolés. Au cours du *sixième stade*, presque tous les animaux meurent successivement entre les 20e et 42e semaines, porteurs de volumineuses tumeurs multiples du foie, fréquemment accompagnées de métastases, le plus souvent péritonéales.

Il importait de préciser cette chronologie qui va servir de référence pour juger de l'influence des corticoïdes associés au DAB. On sait, en effet, que la séquence des phénomènes peut être accélérée ou ralentie par l'intervention

de différents facteurs, en particulier le régime alimentaire, l'azoïque employé et la dose administrée.

4. En ce qui concerne la désoxycorticostérone, nos expériences confirment son effet de ralentissement sur le processus de cancérisation. Quant à l'hydrocortisone si, dans certaines conditions, ce corticoïde précipite la succession des premiers stades évolutifs, son principal effet terminal est de faire développer le plus souvent des cancers de type cholangiocellulaire.

a. Dans le cas de l'administration orale de la désoxycorticostérone, le passage du stade II au stade III ne se produit qu'après un retard de deux semaines, qui atteint plus d'un mois pour le passage au stade IV. Au cours de ce dernier, quelques caractères, notés chez les rats sauvages recevant du DAB seul, se manifestent, mais de façon discrète (tendance de certains nodules de la surface du foie à prendre l'aspect « en cocarde », fréquence des cholangiectasies volumineuses et des fibrocholangiomes). C'est d'ailleurs par une lésion de fibrocholangiocarcinome que l'entrée au stade V a été trouvée au 126e jour, tandis que le stade VI débutait au 164e, avec production d'hépatomes, de cholangiocarcinomes et de forme de transition.

b. Les injections de désoxycorticostérone ont beaucoup plus nettement ralenti le processus, puisque c'est seulement au cours du 8e mois que des caractères légers (tendance à la fibrose et à la formation de petits kystes) permettent de reconnaître le stade IV, tandis que des cancers hépatiques n'ont été trouvés qu'au 11e mois.

c. Chez les animaux ayant reçu l'hydrocortisone par voie digestive, la prolifération des cellules biliaires, la destruction des lobules, la régénération par néohépatocytes, la formation d'adénomes et de cholangiectasies sont si intenses et précipitées qu'on passe directement du stade II au stade IV; les premiers fibrocholangiocarcinomes ont été trouvés chez un animal traité depuis 92 jours. Plus encore qu'avec la désoxycorticostérone les lésions rappellent, bien qu'atténuées, celles constatées chez les rats sauvages. Les gros cancers du stade VI, à partir du 164e jour, sont le plus souvent du type cholangiocellulaire ou transitionnel.

d. Il en va tout différemment lorsque le corticoïde est administré par injections sous-cutanées d'acétate d'hydrocortisone; et le degré de cette différence varie encore avec la dose et la durée du traitement.

Chez les 10 rats du premier lot (arrêt des injections après trois mois), le résultat fut, non pas une accélération, mais un important retard d'évolution des lésions : le stade III se maintient encore après six mois d'administration de DAB; chez l'animal sacrifié après 388 jours, les lésions hépatiques étaient restées au stade IV; un seul cas de cancer fut trouvé (au 226e jour).

Chez les sept rats du deuxième lot (continuation des injections pendant tout le cours de l'expérience), on n'a enregistré d'effet manifeste ni dans un sens ni dans l'autre : les trois derniers animaux étaient atteints de cholangiocarcinomes après 117, 196 et 202 jours.

Conclusions. — 1° L'administration simultanée de DAB et de désoxycorticostérone ralentit la séquence des événements qui conduisent à la cancérisation du foie;

2° Au contraire l'administration continue d'hydrocortisone par voie digestive accélère le déroulement du processus de cancérogénèse par le DAB, au moins au début;

3° Dans l'un et l'autre cas, certains caractères des lésions rappellent un peu le type d'évolution de la cancérisation par DAB seul chez le Rat sauvage;

4° Les cancers sont le plus souvent (dans le cas d'administration d'hydrocortisone surtout) du type cholangiocellulaire. La distinction histologique de divers types de tumeurs épithéliales du foie ne correspond d'ailleurs qu'à des degrés plus ou moins marqués de la différenciation des cellules du clône; toutes ont une même origine à partir des cellules biliaires du second effort de prolifération régénératrice.

(1) E. Chany et J. Boy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3752.
(2) L. Corre, P. L. Mariani et R. Reverdin, *Bull. Assoc. franç. Étude Cancer*, 38, 1951, p. 144.
(3) W. J. Eversole, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 96, 1957, p. 643.
(4) H. I. Firminger et M. D. Reuber, *J. nat. Cancer Inst.*, 27, 1961, p. 559.
(5) C. Hoch-Ligeti, *Ibid.*, 15, 1955, p. 1633.
(6) A. Lacassagne et L. Hurst, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 24.
(7) D. J. Perry, *Brit. J. Cancer*, 15, 1961, p. 284.
(8) H. L. Richardson, A. C. Griffin et A. P. Rinfret, *Cancer*, 6, 1953, p. 1025.
(9) H. L. Richardson, M. A. O'Real, C. H. Robertson et A. C. Griffin, *Cancer*, 7, 1954, p. 1044.
(10) A. Symeonidis, A. S. Mulay et F. H. Burgoyne, *J. nat. Cancer Inst.*, 14, 1954, p. 805.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Sur la caractérisation axiomatique des entropies d'ordre positif, y comprise l'entropie de Shannon.* Note (*) de MM. **János Aczél** et **Zoltán Daróczy**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Soit

$$\mathfrak{P} = \{p_1, \ldots, p_n\} \qquad \left(\sum p_k = 1,\ p_k \geqq 0;\ k = 1, \ldots, n;\ n = 1, 2, \ldots\right)$$

une distribution de probabilités. C. E. Shannon (1) a défini l'*entropie*

(1) $$I_1(\mathfrak{P}) = I_1(p_1, \ldots, p_n) = -\sum p_k \log p_k \qquad \left(p_k \geqq 0, \sum p_k = 1\right),$$

où l'on doit remplacer $p_j \log p_j$ *par* o *si* $p_j = 0$, comme mesure d'information. A. Rényi (2) a proposé comme autres mesures d'information les *entropies d'ordre positif*

(2) $$I_\alpha(\mathfrak{P}) = I_\alpha(p_1, \ldots, p_n) = \frac{1}{1-\alpha} \log \sum p_k^\alpha \qquad \left(p_k \geqq 0, \sum p_k = 1;\ \alpha > 0,\ \alpha \neq 1\right).$$

Évidemment,

$$I_\alpha(\mathfrak{P}) \to I_1(\mathfrak{P}) \quad \text{si} \quad \alpha \to 1$$

et ainsi on peut parler des *entropies d'ordre positif, y comprise l'entropie de Shannon.* S'il est inutile, nous allons supprimer l'indice α.

Toutes ces entropies ont — comme on le voit immédiatement — les propriétés suivantes :

1. Additivité. — *Soit*

$$\mathfrak{P}.\mathfrak{Q} = \{p_1 q_1, \ldots, p_1 q_m, \ldots, p_n q_1, \ldots, p_n q_m\}$$

le produit direct des distributions indépendantes

$$\mathfrak{P} = \{p_1, \ldots, p_n\}, \qquad \mathfrak{Q} = \{q_1, \ldots, q_m\} \qquad \left(p_k > 0,\ q_i > 0, \sum p_k = \sum q_i = 1\right),$$

alors

(3) $$I(\mathfrak{P}.\mathfrak{Q}) = I(\mathfrak{P}) + I(\mathfrak{Q})$$

(*l'information fournie par deux expériences indépendantes est la somme de celles fournie par chacune des deux expériences*), *c'est-à-dire*

(4) $$I(p_1 q_1, \ldots, p_1 q_m, \ldots, p_n q_1, \ldots, p_n q_m) = I(p_1, \ldots, p_n) + I(q_1, \ldots, q_m).$$

2. Négligeabilité pour des grandes probabilités :

$$\text{(5)}\qquad I(p, 1-p) \to I(0, 1) = 0 \quad \textit{quand} \quad p \to 1$$

(*si un événement est très probable, alors l'information fournie par l'expérience alternative est très petite*).

Dans une Note antérieure ([3]) nous avons démontré que *toute suite* $M(1)$, $M(p_1, p_2)$, $M(p_1, p_2, p_3)$, ..., $M(p_1, \ldots, p_n)$, ... *de fonctions de la forme*

$$\text{(6)}\qquad M(p_1, \ldots, p_n) = f^{-1}\Big(\sum \varphi(p_k)\Big) \qquad \Big(p_k \geqq 0, \sum p_k = 1\Big),$$

— *où*

$$\text{(7)}\qquad \varphi(p) = \begin{cases} p f(p) & \text{si } 0 < p \leqq 1, \\ 0 & \text{si } p = 0 \end{cases}$$

est convexe au sens restreint dans $[0, 1]$, — *qui est multiplicatif*

$$\text{(8)}\qquad \begin{cases} M(p_1 q_1, \ldots, p_1 q_m, \ldots, p_n q_1, \ldots, p_n q_m) = M(p_1, \ldots, p_n)\, M(q_1, \ldots, q_m) \\ \qquad \Big(p_k > 0,\ q_l > 0, \sum p_k = \sum q_l = 1\Big), \end{cases}$$

a une des formes

$$\text{(9)}\qquad M(p_1, \ldots, p_n) = M_1(p_1, \ldots, p_n) = \prod p_k^{p_k} \qquad \Big(p_k \geqq 0, \sum p_k = 1\Big)$$

(*où* $p_j^{p_j}$ *doit être remplacée par* 1 *si* $p_j = 0$) *ou*

$$\text{(10)}\qquad M(p_1, \ldots, p_n) = M_\alpha(p_1, \ldots, p_n) = \Big(\sum p_k^\alpha\Big)^{\frac{1}{\alpha - 1}} \qquad \Big(p_k \geqq 0, \sum p_k = 1;\ \alpha > 0,\ \alpha \neq 1\Big).$$

L'un de nous ([4]) a depuis démontré le

Théorème 1. — *Si, pour les fonctions de la forme*

$$\text{(6)}\qquad M(p_1, \ldots, p_n) = f^{-1}\Big(\sum \varphi(p_k)\Big) \qquad \Big(p_k \geqq 0, \sum p_k = 1\Big),$$

f est supposée : 1° *continue*; 2° *monotone au sens restreint dans* $(0, 1]$, *et* 3°

$$\text{(7)}\qquad \varphi(p) = \begin{cases} p f(p) & \text{si } 0 < p \leqq 1, \\ 0 & \text{si } p = 0 \end{cases}$$

est continue dans $[0, 1]$ *et* 4° M *est multiplicative dans le sens* (8), *alors* M *a une des formes* (9), (10). *Réciproquement, les fonctions* (9), (10) *sont de la forme* (6) *avec les propriétés* 1°, 2°, 3° *et* 4°.

Étant donné que la continuité de la fonction φ définie par (7) est dans $(0, 1]$ conséquence de 1°, la condition 3° peut être remplacée par

$$\text{(11)}\qquad p f(p) \to 0 \quad \text{quand} \quad p \to +0,$$

ce qui est équivalente à

$$\frac{1}{t} f\Big(\frac{1}{t}\Big) \to 0 \quad \text{quand} \quad t \to \infty,$$

c'est-à-dire

(12) $$f\left(\frac{1}{t}\right) = o(t).$$

Ainsi nous avons le

THÉORÈME 2. — *Si et seulement si* M *est de la forme*

(13) $$M(p_1, \ldots, p_n) = f^{-1}\left(\sum p_k f(p_k)\right) \qquad \left(p_k > 0, \sum p_k = 1\right),$$

où f est continue et monotone au sens restreint dans (0, 1],

(12) $$f\left(\frac{1}{t}\right) = o(t)$$

et M *est multiplicative* (8), *alors* M *est égale à une des fonctions* (9) *ou* (10).

On voit que les valeurs des fonctions (9) et (10) sont positives et que

(14) $$I(p_1, \ldots, p_n) = -\log M(p_1, \ldots, p_n)$$

[*cf.* (1)-(9), (2)-(10)], satisfait à (4) si M est multiplicatif. Avec (14) et avec

(15) $$g(x) = f(\exp(-x)), \qquad f(p) = g(-\log p),$$

on a, d'après (13),

(16) $$I(p_1, \ldots, p_n) = g^{-1}\left(\sum p_k g(-\log p_k)\right) \qquad \left(p_k > 0, \sum p_k = 1\right)$$

[c'est la moyenne quasi-linéaire aux poids p_k des $-\log p_k$, c'est-à-dire des « entropies de chacun des évènements »], d'après (7)

(17) $$\varphi(p) = \begin{cases} p\,g(-\log p) & \text{si } 0 < p \leq 1, \\ 0 & \text{si } p = 0 \end{cases}$$

et d'après (12)

(18) $$g(x) = o(\exp x).$$

Ainsi nous avons le

THÉORÈME 3. — *Si et seulement si* I *est de la forme* (16), *où g est continue et monotone au sens restreint dans* [0, ∞), *et*

(18) $$g(x) = o(\exp x)$$

et I *est additif dans le sens* (4), *alors* I *est égal à une des fonctions* (1) *ou* (2).

Regardons finalement la condition 2. Si I est de la forme (16), en particulier

$$I(p_1, p_2) = g^{-1}(p_1 g(-\log p_1) + p_2 g(-\log p_2)) \qquad (p_1 > 0, p_2 > 0, p_1 + p_2 = 1),$$

alors (5) signifie

$$p\,g(-\log p) + (1-p)\,g(-\log(1-p)) \to g(0) \qquad \text{si } p \to 1.$$

Étant donné que g est continue en o, nous avons

$$(1-p)\,g(-\log(1-p)) \to 0 \quad \text{si } p \to 1.$$

Ceci est équivalent avec (18) [ou avec (11), à cause de (15)], ce qui donne finalement :

THÉORÈME 4. — *Entre les expressions d'entropie (mesures d'information) de la forme*

$$(16) \qquad I(p_1, \ldots, p_n) = g^{-1}\left(\sum p_k g(-\log p_k)\right) \qquad \left(p_k > 0,\ \sum p_k = 1\right),$$

avec g continue et monotone au sens restreint dans $[0, \infty)$, *l'entropie de Shannon*

$$(1) \qquad I(p_1, \ldots, p_n) = I_1(p_1, \ldots, p_n) = -\sum p_k \log p_k$$

et les entropies d'ordre positif

$$(2) \qquad I(p_1, \ldots, p_n) = I_\alpha(p_1, \ldots, p_n) = \frac{\log \sum p_k^\alpha}{1-\alpha} \qquad (\alpha > 0,\ \alpha \neq 1)$$

et seulement ces entropies sont : 1° *additives :*

$$(4) \qquad \begin{cases} I(p_1 q_1, \ldots, p_1 q_m, \ldots, p_n q_1, \ldots, p_n q_m) = I(p_1, \ldots, p_n) + I(q_1, \ldots, q_m) \\ \left(p_k > 0,\ q_l > 0,\ \sum p_k = \sum q_l = 1\right) \end{cases}$$

et 2° *négligeables pour des grandes probabilités :*

$$(5) \qquad I(p, 1-p) \to 0 \quad \textit{quand} \quad p \to 1.$$

Il s'ensuit que le membre respectif dans (16) *tend vers zéro si un* p_j *tend vers zéro.*

(*) Séance du 12 août 1963.

(1) C. E. SHANNON, *Bell System Tech. J.*, 27, 1948, p. 379-423 et 623-656.

(2) A. RÉNYI, *Proc. IVe Berkeley Symp. Math. Stat. Probab.*, 1961, p. 547-561.

(3) J. ACZÉL et Z. DARÓCZY, *Acta Math. Acad. Sc. Hungar.*, 14, 1963, p. 95-121.

(4) Z. DARÓCZY, *Acta Math. Acad. Sc. Hungar.* (sous presse).

[*Institut Mathématique de l'Université L. Kossuth à Debrecen (Hongrie.)*]

ASTROPHYSIQUE. — *Étude des variations de l'enveloppe de ζ Tauri en* 1962. Note (*) de Mme **Renée Herman** et M. **Michel Duval**, transmise par M. Jean Dufay.

On expose une méthode susceptible d'indiquer les variations d'intensité des différentes composantes d'absorption d'enveloppe. On obtient également, par ce procédé, les vitesses, par rapport à l'étoile sous-jacente, des différentes composantes d'absorption et de la composante d'émission.

Comme nous l'avons signalé dans une Note précédente [1], on a observé au mois de mars 1962, le dédoublement de la raie d'émission à Hα dans le spectre de ζ Tauri pris à l'aide du spectrographe à réseau, attaché au télescope de 60 cm de l'Observatoire de Meudon, qui donne une dispersion de 100 Å/mm. Ce dédoublement est bien visible sur la figure 1 où sont reproduits les enregistrements microphotométriques des clichés R 72 pris le 30 janvier 1962 et R 76 pris le 15 mars 1962. Un tel dédoublement ne pouvait guère s'interpréter que comme un renforcement de l'absorption d'enveloppe. Sur notre demande, M. Ch. Fehrenbach a bien voulu faire prendre le cliché W 1374 [2]. Ce cliché a confirmé notre point de vue. Depuis, de nombreux spectres ont été obtenus et ce dédoublement se maintient.

En première approximation (et parce que cela paraît assez vraisemblable d'après l'aspect des raies), nous avons admis une émission constante et nous en avons déduit l'absorption due à l'enveloppe. Pour rendre compte des profils observés, il est nécessaire de considérer trois composantes d'absorption : violette, centrale et rouge. La composante centrale est généralement peu déplacée par rapport à l'émission; au contraire, les deux autres ont des déplacements considérables. La composante centrale est toujours la plus intense et semble appartenir à l'enveloppe propre de l'étoile. Les deux autres peuvent disparaître et sont probablement dues à des courants gazeux. Toutefois, les variations de vitesse des trois composantes sont en phase.

Cette décomposition a été effectuée en formant le rapport I/I_0 de l'intensité observée à l'intensité hypothétique du complexe étoile + enveloppe émissive. Ceci n'a été possible qu'après avoir déterminé :

1° le contour de la raie stellaire;

2° le contour de la raie d'émission.

Le contour de la raie stellaire est déterminé par comparaison des ailes de raies de ζ Tauri avec celles d'étoiles dont le classement se rapproche de celui de ζ Tauri [3]. On obtient un bon accord avec HD 37 490. Il en résulte que ζ Tauri doit être une B 3 III.

Le contour de la raie d'émission a été déterminé en admettant qu'il représente un contour de rotation. Nous avons utilisé les courbes calculées par la méthode de S. S. Huang et O. Struve ([4]). Cette méthode a déjà été utilisée par J.-M. Le Contel pour la détermination des vitesses de rotation ([5]). On a déterminé le coefficient à appliquer pour reproduire

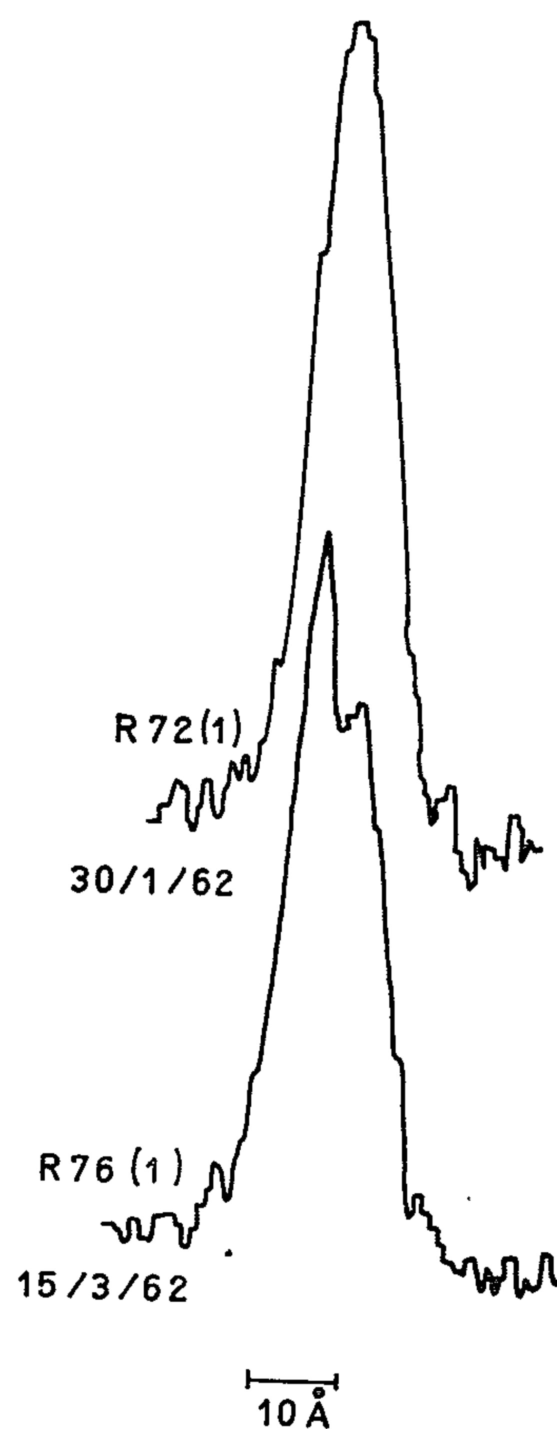


Fig. 1.

correctement les ailes de la raie d'émission. La raie d'émission aurait une intensité centrale de l'ordre de trois fois le fond stellaire et une surface équivalente de 14 Å.

Nous nous bornerons ici à comparer les clichés W 1311 (13 février 1962) et W 1374 (25 mars 1962) pris au spectrographe coudé du télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute-Provence, sur plaques Kodak II*a*-O chauffées (dispersion 9,7 Å/mm). La figure 2 représente les contours observés de la raie H_β pour ζ Tauri et HD 37490. La figure 3 représente

	W 1311.		W 1374.	
	v(km/s).	W(Å)	v(km/s).	W(Å).
Composante rouge......	+185	4,8	+207	2,5
« centrale....	+ 40	9,6	+ 34	11,1
« émission...	+ 59	14	+ 28	14

la variation de I/I_0 en fonction de λ pour ces deux clichés. On a retracé cette courbe en log I/I_0 et décomposé ce contour par addition des log I/I_0 des composantes. Sur la figure 3, on a tracé, à l'intérieur du contour expérimental, les contours déduits de la décomposition précédente. On n'observe ici que deux composantes. Le tableau indique les vitesses par rapport à l'étoile et la largeur équivalente de ces composantes. On voit que la composante rouge s'est écartée notablement de la composante

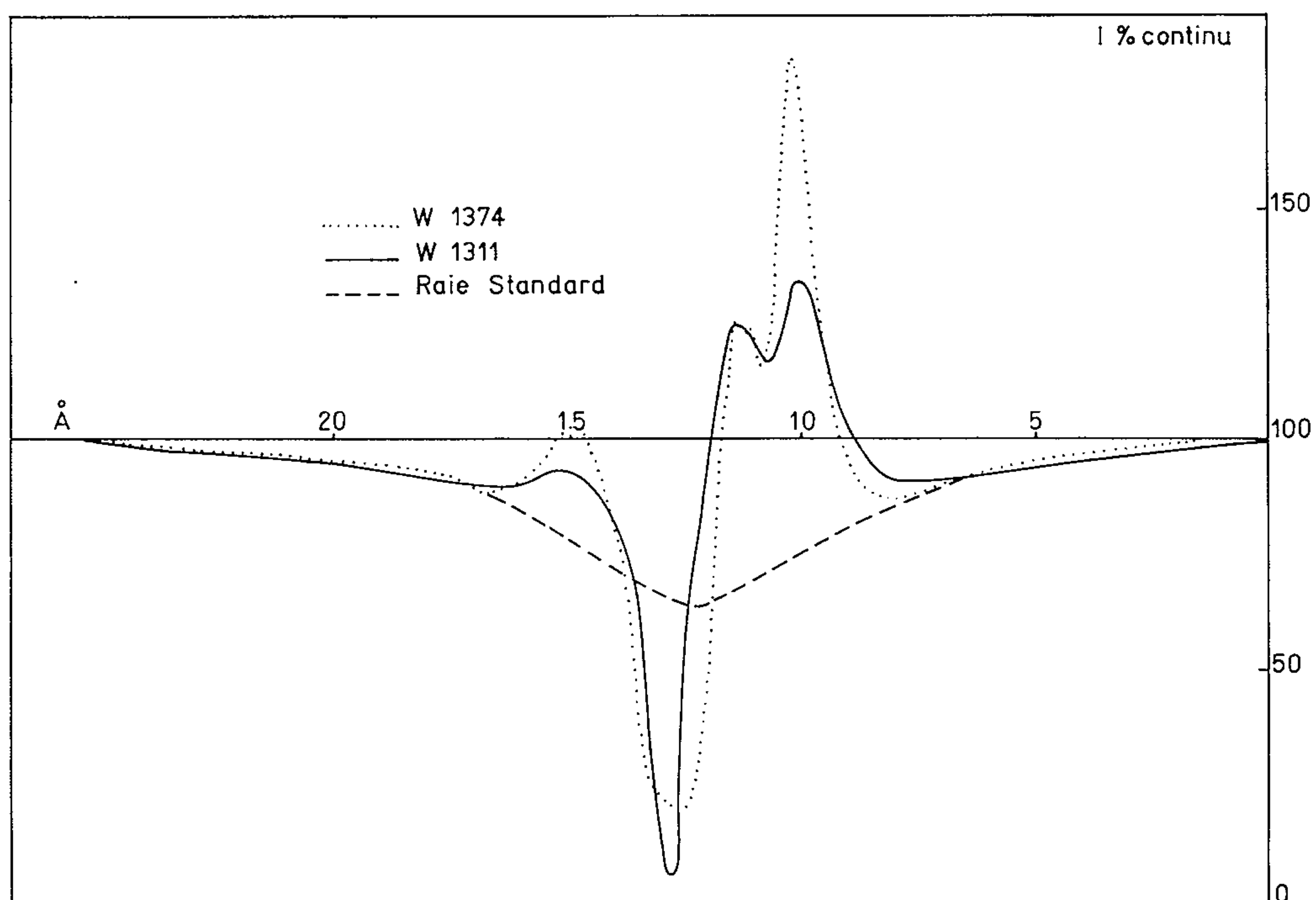


Fig. 2.

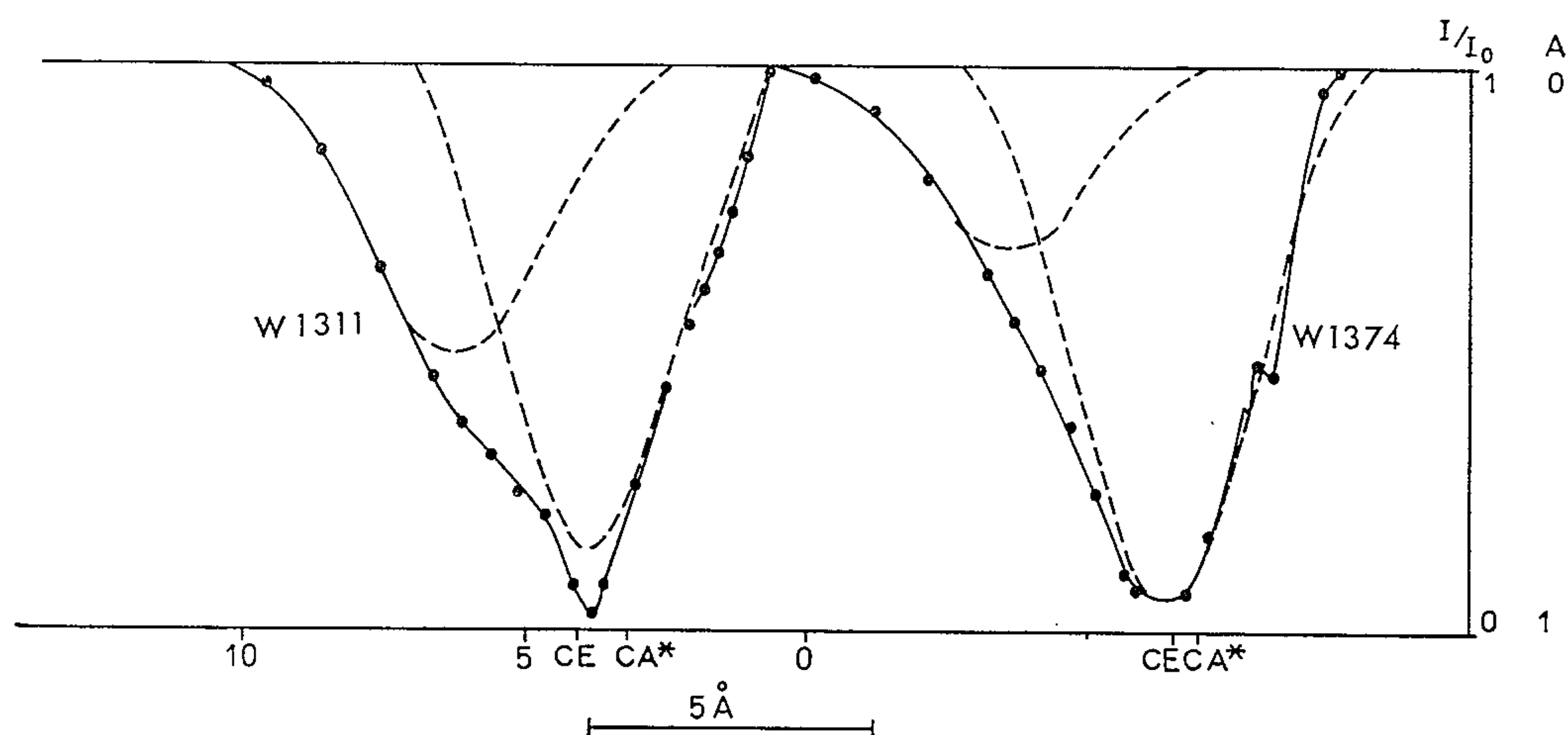


Fig. 3.

CA, Centre de l'absorption stellaire; CE, Centre de la raie d'émission.

centrale et que celle-ci a une vitesse très voisine de celle de l'émission. La largeur équivalente de la composante centrale a augmenté de 15 % de février à mars et sa largeur de 10 % alors que l'intensité de la composante rouge a diminué de 48 %, ce qui explique l'apparition du dédoublement de l'émission à H_α, où le phénomène doit être encore plus important. On peut penser que l'augmentation de matière absorbante est due à des retombées sur l'étoile, tous les mouvements étant de récession.

Dans les clichés de 1960-1961, on observe trois composantes et les absorptions sont nettement plus faibles. Les résultats relatifs à l'ensemble des clichés seront donnés ailleurs.

(*) Séance du 12 août 1963.

(1) Mme R. Herman et Michel Duval, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1916.

(2) Cliché pris par Mlle Martin, MM. Prévot et Baranne.

(3) Mme R. Herman, Mme M. Th. Barin et M. Pendzel, *Ann. Astrophys.*, 22, 1959, p. 540.

(4) S. S. Huang et O. Struve, *Astrophys. J.*, 118, 1953, p. 463.

(5) J.-M. Le Contel, *Diplômes d'Études Supérieures*, Paris, février 1963.

(*Observatoires de Meudon et de Haute-Provence.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le mouvement des électrons de l'atome d'hélium dans l'espace physique.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffray** et **Melvin Sobol**, présentée par M. Louis de Broglie.

Poursuivant l'effort entrepris par l'un de nous [1] nous avons étudié la possibilité d'associer aux électrons de l'atome d'hélium les ondes de phase spinorielles

$$(1) \qquad f_+ = \begin{pmatrix} a_1 e^{+iS_1} \\ a_2 e^{-iS_2} \end{pmatrix}, \qquad f_- = \begin{pmatrix} a_2 e^{+iS_2} \\ a_1 e^{-iS_1} \end{pmatrix}.$$

Nous avons supposé, en première approximation, que les phases S_n ne dépendent que du temps t et que les amplitudes a_n ne dépendent que de la distance radiale r au noyau. Nous avons donc posé

$$(2) \qquad S_n = E_n t, \qquad a_n = a_n(r).$$

Nous avons trouvé que, dans ce cas, les fonctions $a_1(r)$ et $a_2(r)$ pour lesquelles l'énergie électronique de l'état fondamental est stationnaire, satisfont l'équation

$$(3) \qquad -\frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a_n(r)}{a_n(r)} - \frac{2}{r} - \left\langle \frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a_n(r)}{a_n(r)} \right\rangle_n - \left\langle \frac{2}{r} \right\rangle_n + g_n(r) = E \qquad \text{pour} \quad n = 1, 2.$$

Les deux premiers termes, dans cette équation, représentent, respectivement, les potentiels quantique et classique extérieurs agissant sur l'un des électrons; les deux termes suivants représentent la moyenne de ces potentiels pour l'autre électron; le cinquième terme, soit $g_n(r)$, représente l'interaction des deux électrons et est de la forme

$$(4) \qquad g_n(r) = v_{nn}(r) + \frac{c_m a_m(r)}{c_n a_n(r)}[v_{nm}(r) - \varepsilon_{nm}] \qquad (m \neq n).$$

Nous avons posé

$$(5) \qquad \begin{cases} \displaystyle\int_0^\infty a_n(r)\, a_m(r)\, r^2\, dr = c_n c_m \delta_{nm}, \\ \displaystyle\int_0^\infty \frac{a_n(r')\, a_m(r')}{r_>} r'^2\, dr' = c_n c_m v_{nm}(r), \\ \displaystyle\int_0^\infty a_n^2(r)\, x(r)\, r^2\, dr = c_n^2 \langle x(r) \rangle_n, \end{cases}$$

$r_>$ étant le plus grand de r et r'.

Nous avons résolu l'équation (3) par un procédé numérique et nous avons obtenu

$$(6) \qquad E = -2{,}8780 \text{ u. a.}$$

Cette valeur est nettement supérieure à la valeur $-2{,}8617$ u. a. du procédé Hartree-Fok et ne diffère que par 0,03 % de la valeur limite

— 2,8790 u. a. qu'on peut obtenir à partir d'une fonction d'onde électronique ne dépendant que des distances radiales des électrons au noyau.

Nous désirons attirer l'attention sur la similitude de forme entre l'équation (3) et l'équation de Schrödinger pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, écrite sous la forme

$$-\frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a}{a} - \frac{1}{r} = E. \tag{7}$$

Les termes supplémentaires qui apparaissent dans notre équation nous semblent susceptibles d'une interprétation physique sur laquelle nous reviendrons. Nous nous demandons, notamment, si l'on ne pourrait pas faire appel à l'hypothèse des fluctuations aléatoires de Bohm-Vigier pour expliquer l'apparition des potentiels quantique et classique moyens dans cette équation. On notera, quoi qu'il en soit, que l'équation (3) fournit une description du mouvement des électrons de He dans l'espace physique.

Nous avons obtenu une forme plus générale de l'équation (3) permettant la description exacte ([2]) de l'état fondamental de He, équation que nous donnerons à l'occasion d'une prochaine publication.

(*) Séance du 12 août 1963.

([1]) J.-P. AUFFRAY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 847.

([2]) A l'approximation non-relativiste.

Note. — Les calculs rapportés dans cette Note ont été effectués à l'aide de la calculatrice électronique I. B. M. 7090 de l'Institut Courant des Sciences Mathématiques.

(*Courant Institute of Mathematical Sciences, New York University, New York, U. S. A.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Le développement de l'écoulement en convection naturelle entre deux plaques verticales parallèles de hauteur finie chauffées uniformément.* Note (*) de Mlle **Claire Lescoul**, MM. **Jacques Terrier** et **Philippe Vernier**, transmise par M. Louis Néel.

Le calcul du refroidissement en convection naturelle d'un élément de réacteur nucléaire du type piscine est habituellement fait en supposant que l'écoulement est laminaire, les lignes de courant étant verticales. Ce régime, dit asymptotique, est bien connu [1]; toutefois, il est assez complexe et en pratique on admet pour simplifier les calculs que le profil des vitesses est parabolique. Cette hypothèse conduit à un coefficient d'échange thermique beaucoup moins élevé qu'en régime asymptotique. Nos expériences ont montré par ailleurs [2] qu'aux flux élevés le régime asymptotique n'était pas atteint à la sortie du canal.

On s'est proposé ici d'étudier les lois d'établissement de ce régime. Dans les conditions expérimentales, les profils des vitesses et des températures à l'entrée étant mal connus, on a effectué plusieurs calculs, correspondant à des formes variées de ces données frontières. On donne ici les conclusions relatives à un seul cas particulier.

Admettons que le phénomène obéisse aux lois de la couche limite plane. Soient $v(y, z)$, $w(y, z)$ les composantes horizontale et verticale de la vitesse; t, la température; $p^*(z)$, la pression étoilée ($p^* = p + \rho_0 gz$); ν, la viscosité cinématique; ρ, la masse spécifique à la température t; ρ_0, à la température t_0; β, le coefficient de dilatation; α, la diffusion thermique du fluide; g, l'accélération de la pesanteur. Les équations du problème s'écrivent

$$(1)\qquad v\frac{\partial w}{\partial y} + w\frac{\partial w}{\partial z} = \beta g(t - t_0) - \frac{1}{\rho_0}\frac{dp^*}{dz} + \nu\frac{\partial^2 w}{\partial y^2},$$

$$(2)\qquad v\frac{\partial t}{\partial y} + w\frac{\partial t}{\partial z} = \alpha\frac{\partial^2 t}{\partial y^2},$$

$$(3)\qquad \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

On suppose dans tout ce qui suit que les paramètres caractérisant les propriétés physiques du fluide sont constants, hormis la masse spécifique $\rho = \rho_0[1 - \beta(t - t_0)]$. On note b la demi-distance entre les plaques, φ la densité de flux superficiel (supposé également constant), k la conductibilité thermique, Pr le nombre de Prandtl ν/α, Ra le nombre de Rayleigh $g\beta\varphi b^4/\nu\alpha k$, Re le nombre de Reynolds $4\,bw_m/\nu$ (w_m étant la vitesse moyenne dans une section transversale).

Le changement de variables

$$Y = \frac{y}{b}, \qquad W = \frac{bw}{\alpha \mathrm{Ra}\,\mathrm{Pr}}, \qquad T = \frac{t - t_0}{\frac{\varphi b}{k}},$$

$$Z = \frac{z}{b \mathrm{Ra}\,\mathrm{Pr}}, \qquad V = \frac{bv}{\alpha}, \qquad P = \frac{b^2}{\rho_0 \alpha^2} \frac{p^*}{(\mathrm{Ra}\,\mathrm{Pr})^2}$$

permet d'écrire les trois équations précédentes sous la forme adimensionnelle

$$(1') \qquad V \frac{\partial W}{\partial Y} + W \frac{\partial W}{\partial Z} = T - \frac{dP}{dZ} + \mathrm{Pr} \frac{\partial^2 W}{\partial Y^2},$$

$$(2') \qquad V \frac{\partial T}{\partial Y} + W \frac{\partial T}{\partial Z} = \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2},$$

$$(3') \qquad \frac{\partial V}{\partial Y} + \frac{\partial W}{\partial Z} = 0.$$

Les conditions aux limites sont ainsi définies :

— pour $Z = 0$:

$$T = 0, \qquad V = 0; \qquad W = \frac{3}{2} Q(1 - Y^2); \qquad \frac{dP}{dZ} = -3 \mathrm{Pr}\, Q;$$

— pour $Y = 1$:

$$V = W = 0; \qquad \frac{\partial T}{\partial Y} = 1.$$

Elles signifient qu'à l'entrée du canal, on s'est donné un débit constant tel que

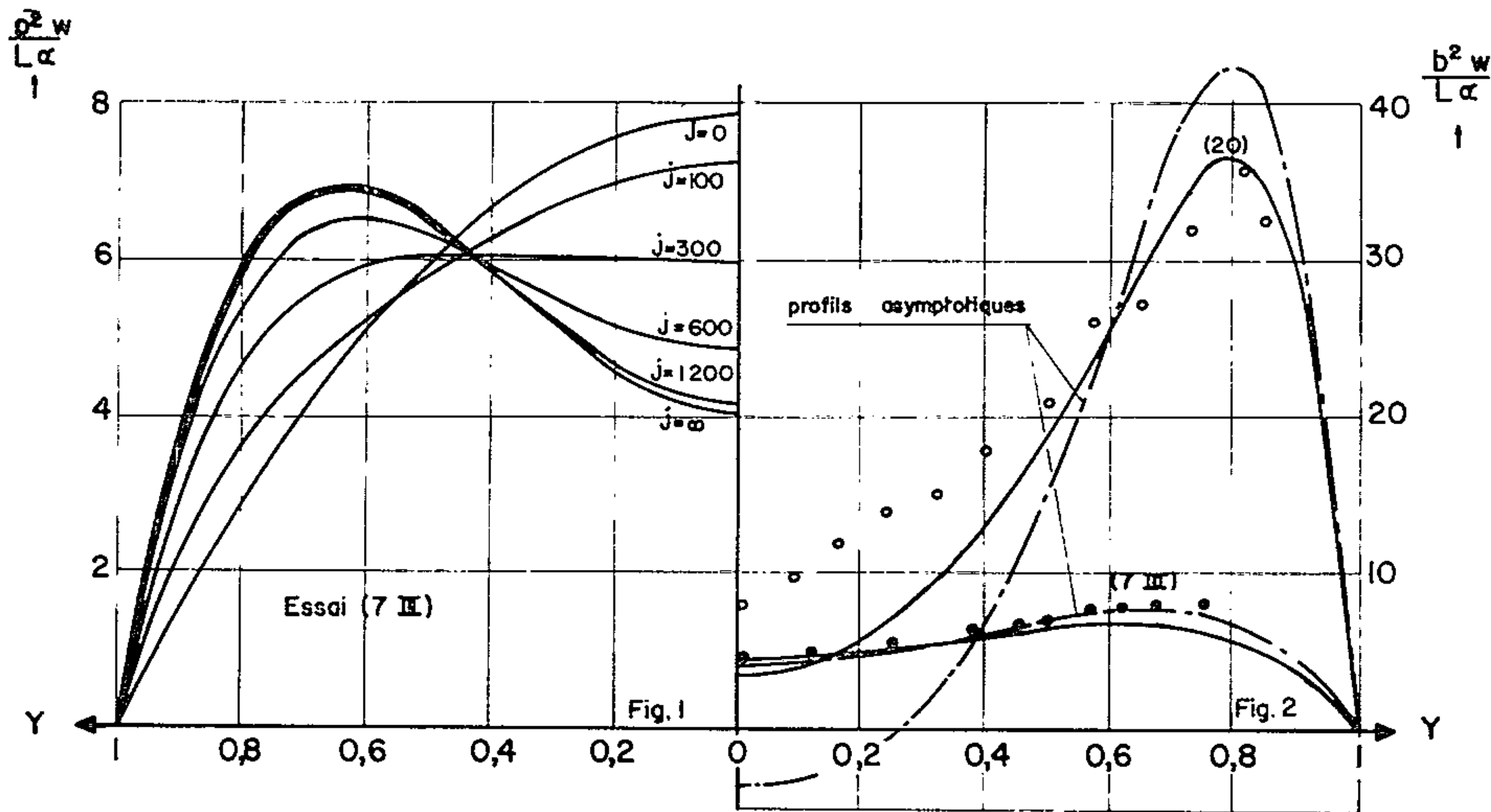
$$Q = \int_0^1 W\, dy,$$

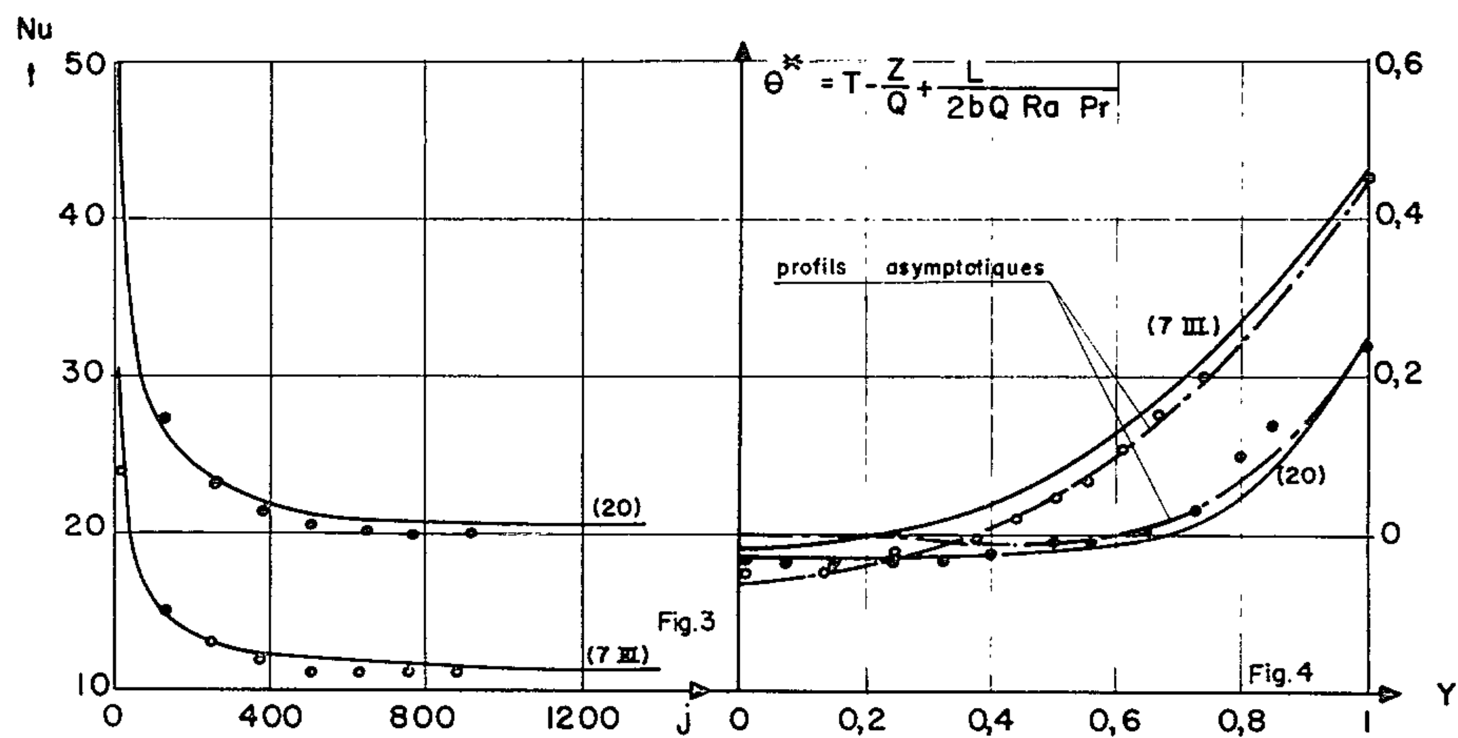
et que le gradient de pression a une valeur compatible avec la répartition parabolique des vitesses. Ainsi le problème dépend de deux paramètres indépendants Pr et Q; la donnée de Q équivaut à la donnée du rapport Re/Ra.

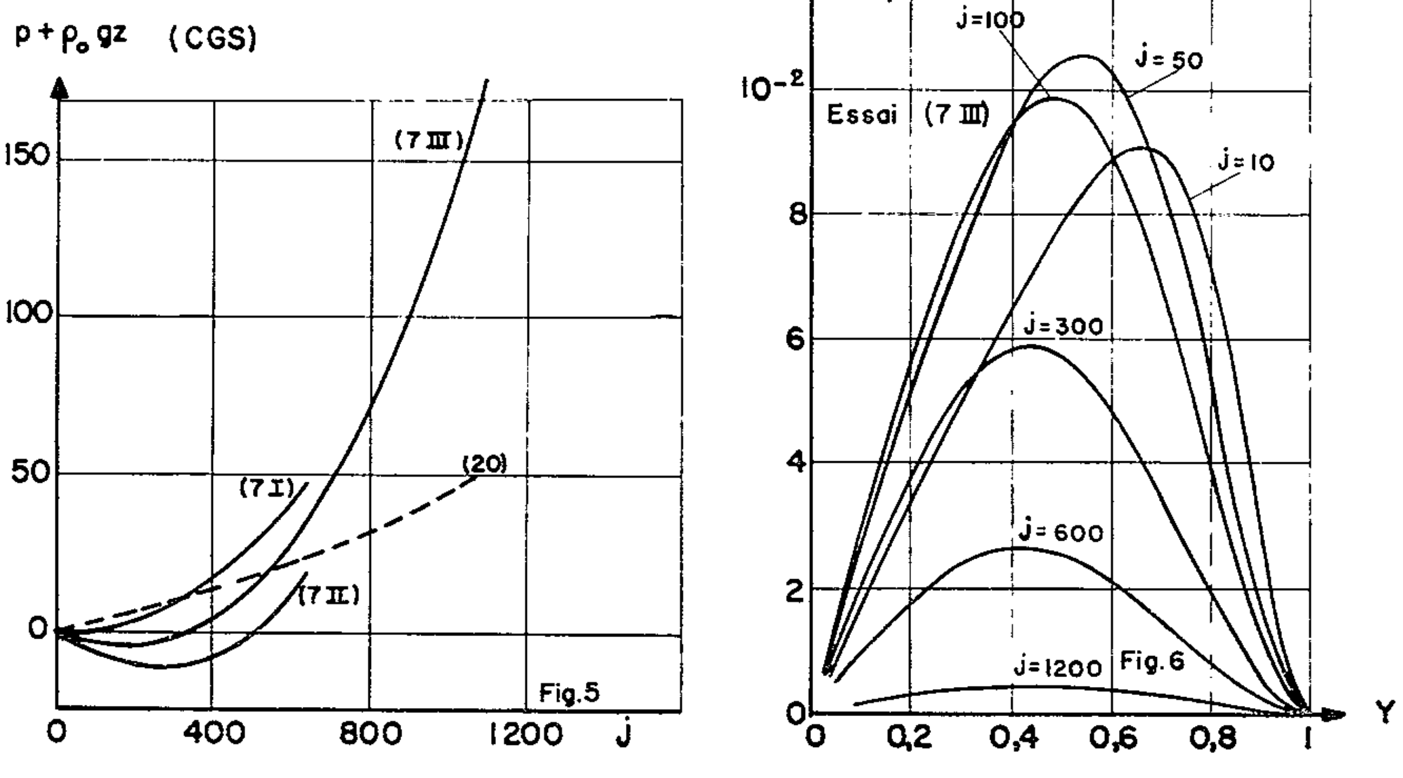
Suivant la méthode utilisée en [3] dans le cas de plaques isothermes, la solution numérique est obtenue en remplaçant les équations (1'), (2') et (3') par des équations aux différences finies. Toutefois, à la différence avec [3], on se donne ici non pas les valeurs de P aux extrémités du canal, mais dP/dZ ($Z = 0$), car le dispositif expérimental [2] comporte une zone non chauffante (qui précède le canal chauffant) où s'établit un régime laminaire isotherme.

Les calculs ont été effectués par le Service de Calcul électronique arithmétique de Centre d'Études nucléaires de Saclay sur ordinateur I. B. M. 7090. Le système d'équations aux différences finies est une représentation discrète stable des équations de convection naturelle, sauf lorsque W devient négatif.

L'étude numérique de la convergence a montré qu'on obtenait des résultats satisfaisants en choisissant un pas horizontal $\Delta Y = 1/200$ et un pas vertical $\Delta z = 50\,\Delta y$, soit $\Delta Z = 10^{-4}\,\Delta Y$.







On a étudié les deux cas suivants correspondant à deux expériences [2] :

	$2b$ (cm).	L (cm).	Pr.	Ra.	Q.
Cas 7 I	0,64	70	2,98	105 000	$2,26.10^{-3}$
Cas 7 II	–	–	6,67	–	–
Cas 7 III	–	–	4,84	–	–
Cas 20	1,22	70	5,39	1 830 000	$2,09.10^{-4}$

On note L la hauteur du canal expérimental.

Les figures 1 et 2 donnent les courbes

$$W_1(Y, Z) = \frac{b^2 w}{L\alpha} = \frac{b}{L}\,\mathrm{Ra}\,\mathrm{Pr}\,W(X, Z)$$

paramétrées au moyen de $j = Z/\Delta Z$ (j étant le nombre de mailles dans le schéma aux différences finies). La figure 4 donne la comparaison entre les profils de températures calculés et mesurés à la cote $z = L = 70$ cm. Les quantités adimensionnelles θ^* et W_1 fournissent des représentations graphiques plus commodes que T et W respectivement. La figure 3 donne le nombre de Nusselt $4/[T_p - (Z/Q)]$ (T_p, température à la paroi) en fonction de j. On constate qu'il existe en général une assez bonne concordance entre les points expérimentaux et les courbes théoriques. Toutefois, le cas 20 présente un écart notable des vitesses w, surtout au centre du canal; le calcul montre que si le canal était plus long, la vitesse w (o, z) s'annulerait pour $z \neq 83$ cm.

La figure 6 donne les courbes v (Y, Z) (en cm/s), paramétrées en j : celles-ci sont toujours inférieures à 0,1 mm/s. Ce résultat semble montrer que l'approximation de la couche limite est suffisante pour le problème posé. La figure 5 représente des variations de p^* en fonction de j; leur allure dépend sensiblement de Pr; ce résultat incite à penser qu'il y aurait intérêt à prendre en compte les variations de la viscosité en fonction de la température : ceci revient à ajouter au second membre de (1) le terme $(d\nu/dt)\,(\partial t/\partial y)\,(\partial w/\partial y)$. On a évalué ce terme au voisinage de la paroi : il représente 25 % du terme principal $\nu\,(\partial^2 w/\partial y^2)$. L'étude mathématique de ce problème se poursuit.

On peut conclure que la loi théorique obtenue pour les vitesses w donne de bons résultats puisque le profil calculé est beaucoup plus proche du profil expérimental que le profil asymptotique. La loi obtenue pour les vitesses v justifie l'approximation des équations de la couche limite. La loi de pression p (z) ne sera mieux connue que lorsqu'on tiendra compte des variations de la viscosité avec la température.

(*) Séance du 5 août 1963.

[1] L. SANTON et PH. VERNIER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 780-782.
[2] PH. VERNIER, *Rapport C. E. A.*, n° 2197, 1962.
[3] J. R. BODOIA et J. F. OSTERLE, *A. S. M. E.*, Paper n° 61-SA-33, 1961.

(*Service des Transferts thermiques du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

ACOUSTIQUE. — *Vitesse du son dans les solutions aqueuses équimoléculaires et dans quelques liquides organiques.* Note (*) de M. **Constantin Sălceanu**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'auteur applique la méthode de résonance acoustique de Bungetzianu pour mesurer d'abord la vitesse du son dans six solutions aqueuses équimoléculaires. Il trouve une bonne concordance avec les valeurs théoriques des mêmes substances, calculées d'après la formule de Newton-Laplace. Ensuite, il applique la correction adiabatique à la formule de Newton-Laplace dans le cas de 12 liquides organiques, et il trouve également un bon accord avec les valeurs mesurées des mêmes substances.

Le problème que nous nous sommes proposé de résoudre dans cette Note est la mesure de la vitesse du son dans les solutions aqueuses équimoléculaires de quelques sels anorganiques et la comparaison des valeurs obtenues à celles qui se déduisent de la formule théorique de Newton-Laplace. En second lieu, nous nous proposons de présenter un tableau contenant les valeurs de la vitesse du son, déterminées expérimentalement par nous, pour quelques liquides organiques et de comparer ces résultats à ceux qui s'obtiennent en appliquant la correction de transformation adiabatique à la formule théorique de Newton-Laplace.

La méthode adoptée, à ce propos, a été celle de résonance acoustique de Bungetzianu ([1]), qui préconise que, dans l'espace *illimitée*, la vitesse du son dans les liquides est donné par la formule suivante :

$$V = W.U, \qquad \text{avec} \quad W = 2yN.$$

où W et y sont respectivement la vitesse et la demi-longueur d'onde du son dans le milieu *limité*, N étant la fréquence du son employé. L'expression U contient la valeur de la correction qui multiplie la vitesse du son dans le milieu *limité* pour obtenir la vitesse dans le milieu *illimité*.

En notant par λ la longueur d'onde dans la masse *illimitée*, et par $2y$ la longueur d'onde du même son dans la masse *limitée*, Bungetzianu établit la relation suivante :

$$\lambda^2 = (2y)^2\left[1 + a\left(1 + \frac{b}{z}\right)\right],$$

avec

$$a = \frac{2(1+\sigma)}{\beta E}, \qquad b = 1 - \sigma, \qquad z = x\left(1 + \frac{x}{2}\right),$$

où σ est le coefficient de Poisson (égal à 0,25), E représente le module d'élasticité de la substance du tube (verre, E = 6607 kg/mm²) dans notre cas), β le coefficient de compressibilité isotherme du liquide à étudier et x le rapport entre l'épaisseur de la paroi et le rayon intérieur du tube de résonance ($x = 5/9 = 0,555$ dans notre cas). On obtient

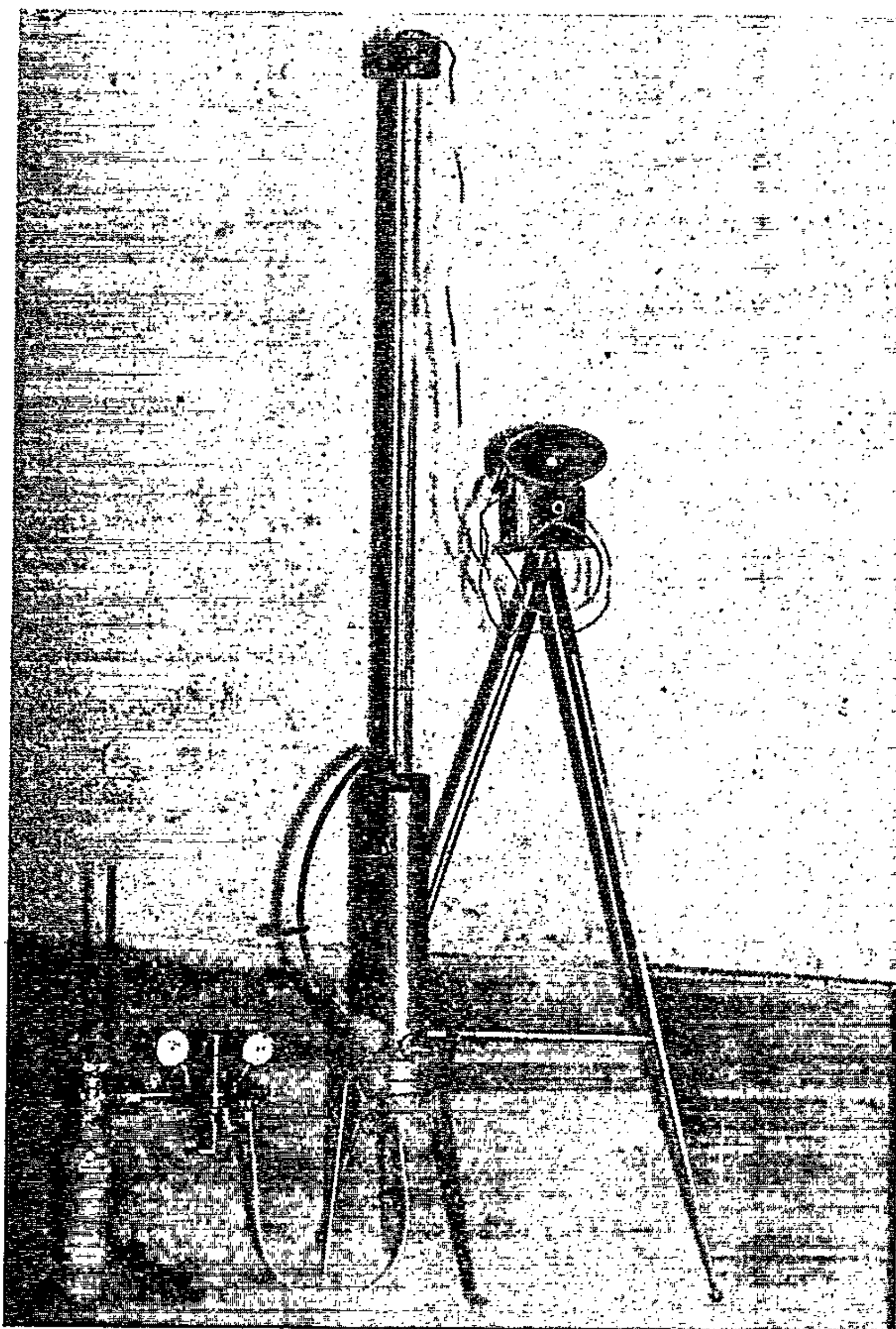
$$V^2 = (2yN)^2\left[1 + \frac{2(1+\sigma)}{\beta E}\left(1 + \frac{1-\sigma}{z}\right)\right]$$

qui, comparé à la formule de Newton-Laplace,

$$V^2 = \frac{\gamma}{\beta\delta},$$

où γ est le rapport des chaleurs spécifiques sous pression et volume constant et δ la masse spécifique du liquide employé, il résulte l'expression du coefficient β

$$\beta = \frac{\gamma}{\delta(2yN)^2} - \frac{2(1+\sigma)}{E}\left(1+\frac{1-\sigma}{\varepsilon}\right).$$



On prend dans le cas de l'eau,

$$\gamma = 1,006 \text{ à } 22^{\circ}\text{C} \simeq 1, \qquad y = 0,533 \text{ m},$$

$$\delta = \frac{1\,000}{9,81}, \qquad E = 6\,607 \text{ kg/mm}^2 \qquad \text{et} \qquad N = 1\,273 \text{ vibr./s}.$$

On obtient $\beta = 4550.10^{-12}$ m²/kg, ou bien en atmosphères $\beta = 47.10^{-6}$ à 22°C. Cette valeur, introduite dans la formule de Newton-Laplace, donne V = 1 468 m/s, en bonne concordance avec la valeur déterminée expérimentalement. En effet, dans le cas de l'eau pure à 22°C, on obtient expérimentalement la valeur suivante :

$$V = 2yN.U = 2.0,533.1\,273.1,082 = 1\,469 \text{ m/s}.$$

En ce qui concerne nos solutions équimoléculaires, en prenant $\gamma \cong 1$, comme dans le cas de l'eau, on arrive au tableau suivant ($t = 20^{o}C$) :

Fréquence acoustique N = 1 273 vibr./s.

Solution aqueuse équimoléculaire.	y (m).	d.	β (m²/kg).	U.	V (exp). (m/s).	V (théor.) (m/s).
NH_4Cl	0,546	1,010	$4,22.10^{-9}$	1,087	1 512	1 517
CO_3Na_2	0,573	1,079	3,48 »	1,104	1 608	1 610
$CaCl_2$	0,560	1,077	3,69 »	1,099	1 568	1 571
NaCl	0,552	1,040	3,98 »	1,092	1 535	1 539
KCl	0,543	1,041	4,14 »	1,089	1 505	1 514
IK	0,533	1,112	4,00 »	1,091	1 479	1 480

Nous estimons qu'il y a une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et théoriques, ce qui vient appuyer l'efficacité de la méthode de résonance employée. De même, nous constatons que la vitesse du son, dans les solutions aqueuses étudiées, dépend de la nature du sel dissous.

Tous ces mélanges augmentent la vitesse du son dans l'eau pure. On s'aperçoit que l'iodure de potassium, de masse moléculaire relativement élevée, en concentration molaire dans l'eau, ne change que très peu la valeur de la vitesse du son dans l'eau pure.

Pour calculer la vitesse du son dans les liquides organiques, d'après la formule le Newton-Laplace, il a fallu tenir compte de la correction adiabatique $\gamma = c_p/c_v$, où c_v est donné par la relation (2)

$$c_v = c_p - \mathrm{A}.\mathrm{T}\left(\frac{\alpha}{1+\alpha t}\right)^2 \frac{v}{\beta}.$$

Dans cette formule,

$$\mathrm{A} = \frac{1}{4,18.10^7}, \qquad v = \frac{1}{d} \quad \text{(pour l'unité de masse)},$$

où d représente la densité du liquide employé, α le coefficient de dilatation et T la température absolue de l'expérience. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Fréquence acoustique N = 1 528 c/s ($t = 20^{o}C$).

Substance.	d.	α.	c_p.	β (atm.).	y (m).	$\sqrt{\gamma}$.	U.	V $\sqrt{\gamma}$ (m/s).	V (exp.). (m/s).
Eau (22° C)	1	$20\ .10^{-5}$	1	$46,6\ .10^{-6}$	0,444	1	1,082	1 471	1 469
Alc. méth	0,801	22 »	0,60	113 »	0,348	1,10	1,034	1 160	1 148
» éth	0,79	110 »	0,58	104 »	0,370	1,08	1,037	1 197	1 173
» prop	0,80	77,4 »	0,56	91 »	0,382	1,1	1,042	1 229	1 216
Acétone	0,78	132 »	0,52	120 »	0,367	1,14	1,032	1 171	1 156
Benzène	0,89	117,6 »	0,41	93 »	0,404	1,17	1,042	1 298	1 287
Toluène	0,866	102,8 »	0,41	86 »	0,411	1,14	1,045	1 326	1 314
Chlorof	1,50	110,7 »	0,234	94 »	0,311	1,2	1,041	1 015	991
CCl_4	1,6	118,4 »	0,20	91 »	0,289	1,18	1,042	915	917
CS_2	1,26	121 »	0,24	91 »	0,352	1,22	1,042	1 143	1 121
Heptane	0,69	111 »	0,501	134 »	0,360	1,1	1,029	1 153	1 132
Mercure	13,54	1,81 »	0,033	3,95 »	0,266	1,06	1,743	1 454	1 415

Le tableau montre que le terme correctif γ apporte une amélioration notable à la formule théorique de Newton, en approchant les valeurs théoriques à quelques pour-cent des valeurs expérimentales.

Aussi, nos mesures sont d'accord avec celles obtenues par ultrasons ([3]), montrant l'identité de cette constante physique dans les divers domaines d'exploration.

La photographie (*figure*) représente l'appareil de mesure. Sa principale partie est le tube de résonance confectionné en verre, ayant 1,40 m comme longueur, 9 mm de rayon intérieur et 5 mm comme épaisseur de paroi. Ce tube se trouve fixé par un bouchon en caoutchouc à la partie supérieure d'un cylindre de métal, qui contient le liquide à étudier (400 ml). Celui-ci repose sur une membrane de mica, d'épaisseur 0,5 mm, encastré à son tour à la partie inférieure du cylindre métallique.

Tout près de la membrane, à l'extérieur, se trouve une lame vibrante qui produit le son voulu, quand elle est amorcée par un courant d'air provenant d'une bouteille à pression (150 atm).

Pour le renforcement du son, la lame vibrante est entourée d'une chambre à résonance, située à la partie inférieure de l'appareil. La température du liquide se mesure par un thermomètre introduit à la partie inférieure du cylindre métallique.

Le son ayant été produit, le liquide est refoulé dans le tube de résonance jusqu'à ce que le maximum sonore se produise. Celui-ci peut êtrep erçu, soit directement à l'oreille par un tube de caoutchouc ou bien à l'aide d'un microphone adapté à la partie supérieure de l'appareil, en liaison avec un amplificateur à transistors et un haut-parleur.

(*) Séance du 19 août 1963.

([1]) Bungetzianu, *Résonance des liquides. Vitesse du son dans les liquides*, Bucarest, 1914.

([2]) *C. R. Acad. Roumanie*, 6, n° 1, 1942, p. 4.

([3]) Ludwig Bergmann, *Der Ultraschall*, Hirzel Verlag Stuttgart, 1954, p. 375.

(*Université de Timișoara, Boulevard Vasile Pîrvan 4, Roumanie.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur un choc ionisant cylindrique dans un champ magnétique transversal.* Note (*) de MM. **François Cabannes** et **Maurice Skowronek**, transmise par M. Gustave Ribaud.

L'étude [(1), (2)] de l'« explosion » d'un canal filiforme de gaz préionisé a permis d'observer un choc ionisant cylindrique se propageant dans un champ magnétique transversal. Nous avons observé la propagation du choc pendant les trois premières microsecondes :

— le choc se déplace dans l'air atmosphérique;

sa vitesse $u = dR/dt$ est sensiblement constante : $u \sim 4\,500$ m/s, soit $\mathfrak{M} \sim 15$. Ceci provient d'une dissipation non instantanée d'énergie sur l'axe de la décharge;

— le choc se déplace dans le champ magnétique transversal créé par le courant de décharge. A la surface du front de choc, et devant, $B_1 = I/2\pi R$; $B_1 \sim 4{,}5$ Wb/m² = 45 000 gauss (*voir fig.*).

Connaissant les conditions devant le choc et la vitesse du choc, nous avons cherché à déterminer les conditions du plasma derrière le choc.

En utilisant des notations classiques, les équations du choc s'écrivent :

$$(1)\qquad \rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = M,$$

$$(2)\qquad p_1 + \rho_1 u_1^2 + \frac{B_1^2}{2\mu} = p_2 + \rho_2 u_2^2 + \frac{B_2^2}{2\mu} = P,$$

$$(3)\qquad e_1 + \frac{p}{\rho_1} + \frac{u_1^2}{2} + \frac{EB_1}{\mu} = e_2 + \frac{p_2}{\rho_2} + \frac{u_2^2}{2} + \frac{EB_2}{\mu} = M,$$

auxquelles il faut ajouter les équations de Maxwell et la loi d'Ohm.

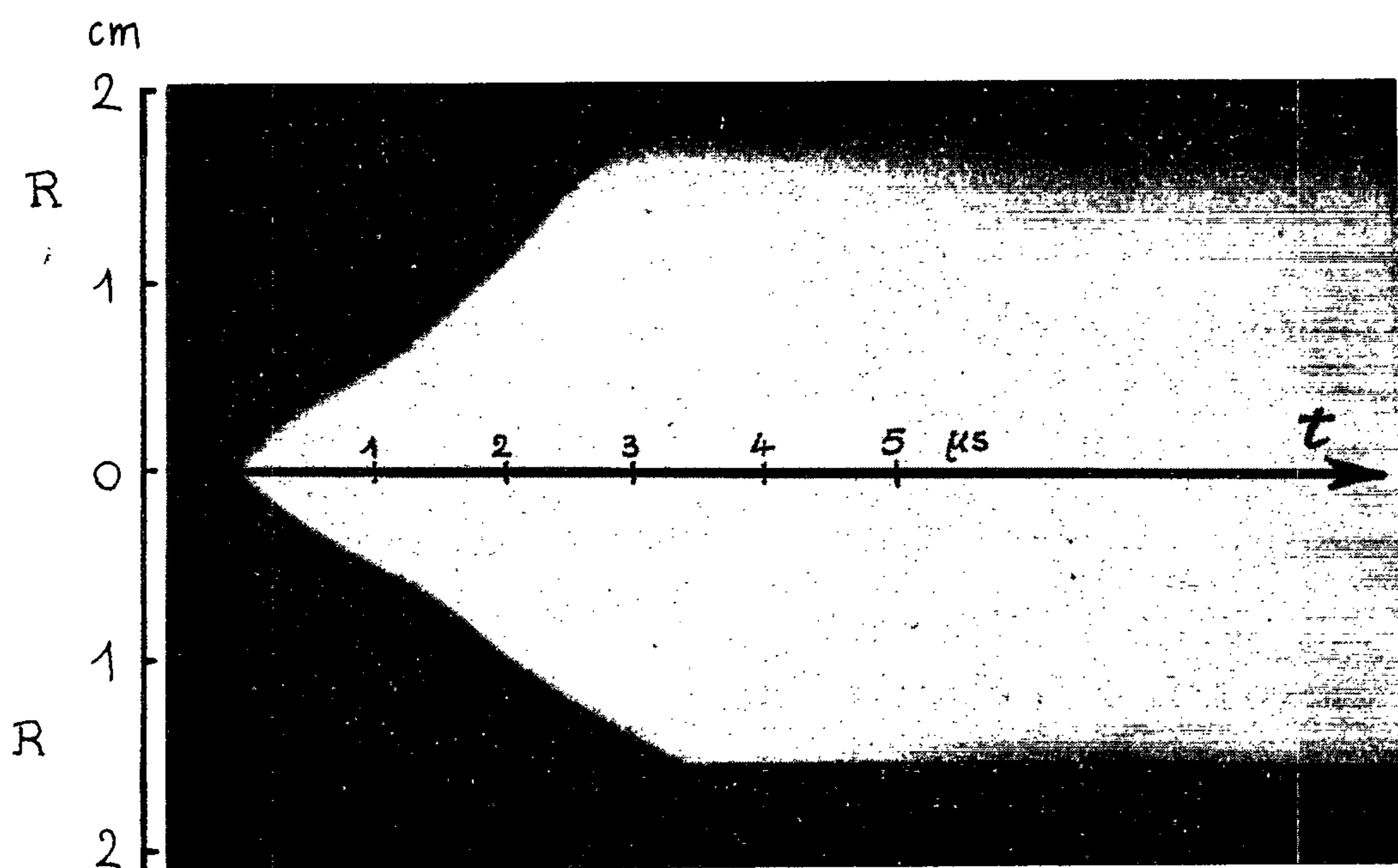


Fig. 1.

1. Si l'on a un choc magnétodynamique, on peut écrire une quatrième condition

$$(4) \qquad u_1 B_1 = u_2 B_2.$$

Dans nos conditions expérimentales, le système (1) à (4) ne donne pas de solutions satisfaisantes : soit $u_2 > u_1$, soit $p_2 < 0$, ce qui serait absurde.

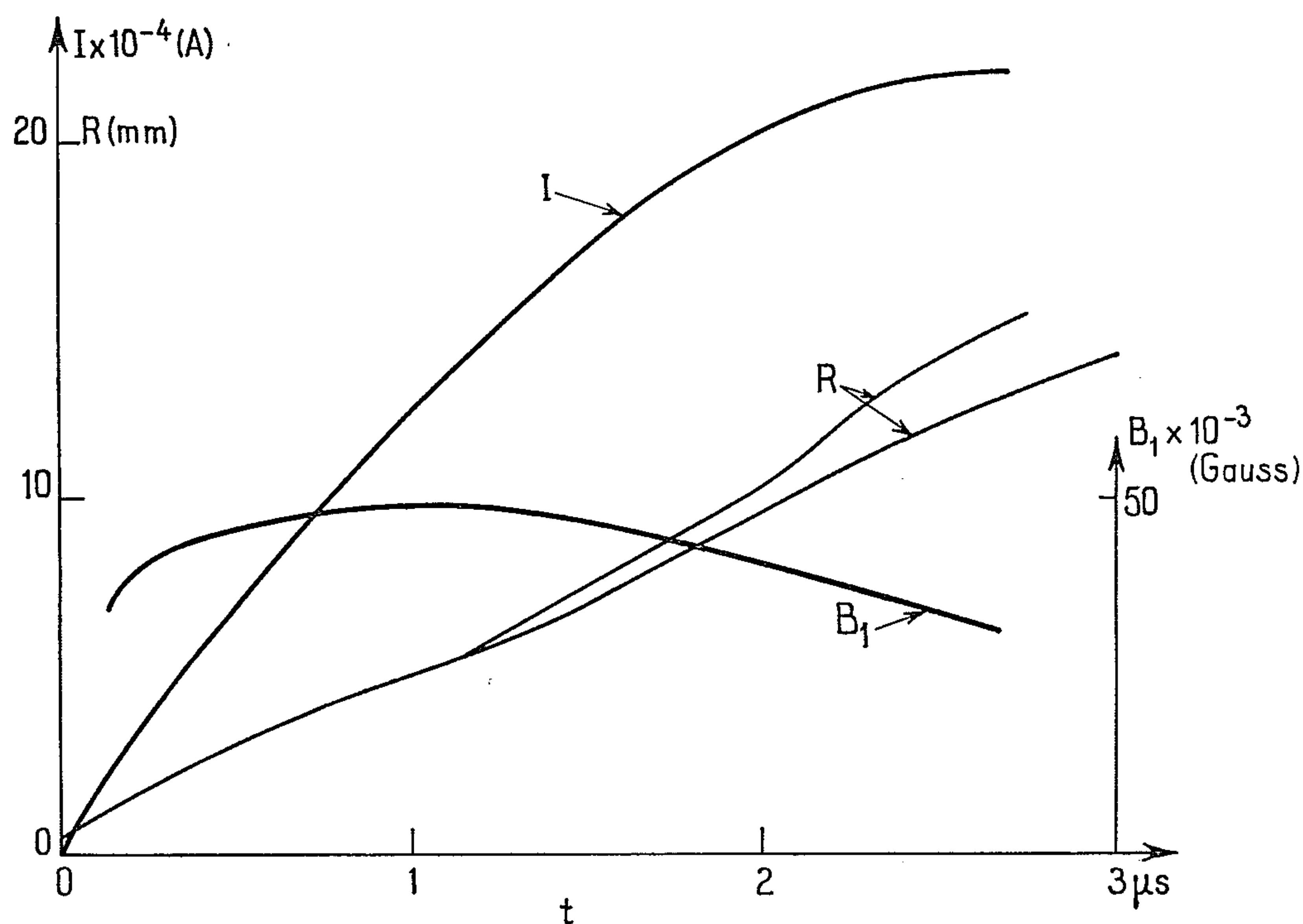


Fig. 2.

2. Si l'on n'a pas de choc magnétodynamique; c'est-à-dire si la conductivité du plasma est petite et l'épaisseur du choc très grande ([2]), on peut observer une discontinuité de p et ρ, qu'on appelle un choc ionisant.

On n'observe plus de discontinuité de champ magnétique, les équations (1) à (3) deviennent celles d'un choc ordinaire, la quatrième condition s'écrivant $B_1 = B_2$.

S'il en est ainsi, nous trouvons, d'après ([3]),

$$p_2 = 230 \text{ atm},$$
$$\rho_2 = 10,7\rho_1,$$
$$T_2 = 5\,500^\circ\text{K},$$
$$\sigma_2 = 5,7.10^{-2}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$$ (conductivité électrique, d'après [4]).

Ces valeurs concordent avec l'hypothèse d'un choc ionisant. D'après ([2]), on n'observe pas de choc magnétodynamique si

$$\bar{\sigma} = \mu\rho_2 \frac{P}{M} L < 0,1$$

(L ayant les dimensions d'une longueur), or, dans nos conditions expérimentales, on peut prendre $L < 1$ cm et l'on trouve

$$\bar{\sigma} \sim 3{,}5.10^{-5}.$$

Il est donc probable qu'un choc, de nombre de Mach 15, dans l'air atmosphérique n'est pas un choc magnétodynamique. Derrière le choc atmosphérique, l'ionisation est faible par suite de la pression élevée, et l'on peut négliger la conductivité électrique du plasma, et les effets magnétiques.

Le front de choc, qui est très lumineux, est opaque et nous avons pu déterminer sa température de luminance ([5]). Elle varie de 9 000 à 22 000°K du rouge au bleu. Ces valeurs sont supérieures à celles calculées pour T_2, mais l'on doit remarquer que le front lumineux qu'on observe est le « piston », qui produit l'onde de choc, et il n'est pas étonnant que sa température soit plus élevée.

L'onde de choc ne peut pas être détachée du « piston », parce que si elle était libre sa vitesse diminuerait comme $t^{-1/2}$. Il doit exister entre l'onde de choc et la surface du « piston » un gradient de température qui peut expliquer les différences qu'on observe dans la température de luminance du « piston », du rouge au bleu.

(*) Séance du 19 août 1963.

(1) M. Skowronek et F. Cabannes, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1391.
(2) M. Soubbaramayer, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2135.
(3) J. Thouvenin, *Les Ondes de Détonation* (Éd. du C. N. R. S., Paris), 1962, p. 295.
(4) J. Thouvenin, *Les Ondes de Détonation* (Éd. du C. N. R. S., Paris), 1962, p. 305.
(5) M. Skowronek, *Thèse*, Paris, 1963.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Validité des relevés au wobuloscope des courbes de réponse en fréquence des amplificateurs moyenne fréquence à bande étroite.* Note (*) de MM. **Élie Babani**, **Pierre Djian** et **Pierre Josserand**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs mettent en évidence et interprètent une des causes d'erreur propres aux méthodes de tracé automatique des courbes de réponse en fréquence des amplificateurs moyenne fréquence sélectifs, et étudient expérimentalement les phénomènes parasites, sources des principales erreurs.

On applique à l'entrée de l'amplificateur une tension v_e d'amplitude $\mathcal{V}_e$ constante de forme

$$v_e = \mathcal{V}_e \sin\{2\pi[f_0 + K(t - t_0)](t - t_0)\},$$

la tension de balayage est de la forme

$$v_x = v_0 + K'(t - t_0)$$

de sorte que

$$f = f_0 + \frac{K}{K'}(t - t_0).$$

On peut donc graduer l'axe des abscisses en fréquence instantanée de la tension haute fréquence appliquée à l'entrée du système à étudier bien qu'en fait il s'agisse d'un axe des temps.

Le gain de l'amplificateur sélectif est $\Phi_{(f)} = \mathcal{V}_s/\mathcal{V}_e$, $\mathcal{V}_s$ désignant l'amplitude de la tension de sortie en régime permanent.

Si l'on considère l'amplificateur comme un système à n degrés de liberté (n fini), avec des couplages, on est conduit à résoudre un système de n équations différentielles du deuxième ordre.

La résolution de ce système conduit à une équation de la forme

$$v_s = \Phi_{(f)} \mathcal{V}_e \sin\{2\pi f(t - t_0) + \varphi\} + \tau(t - t_0).$$

Dans le cas qui nous occupe, la fréquence variant avec le temps, le phénomène transitoire peut conserver une amplitude non négligeable devant celle du phénomène permanent. De ce fait, la tension v_s appliquée sur l'oscilloscope soit directement, soit après détection fait apparaître non pas $\Phi_{(f)}$, mais la courbe représentant en fonction du temps la somme

$$\Phi_{(f)} + \tau(t - t_0).$$

Pour que l'amplitude du signal de déviation verticale soit bien de la forme $\Phi_{(f(t))} v_e$ il faut que la dérivée de $f(t)$, $df/dt = K$ soit assez faible pour que le phénomène transitoire devienne négligeable devant le phénomène permanent.

Les oscillogrammes (*fig.* 1, 2, 3, 4, 5 et 6) ont été obtenus pour des vitesses d'excursion croissantes de la figure 1 à la figure 6. Ils montrent l'importance croissante du phénomène transitoire.

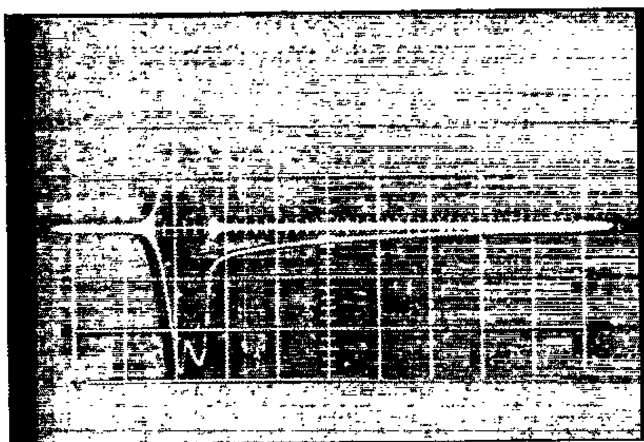


Fig. 1.

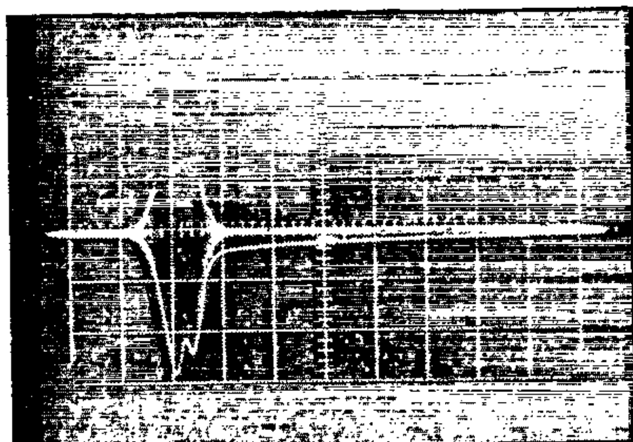


Fig. 2.

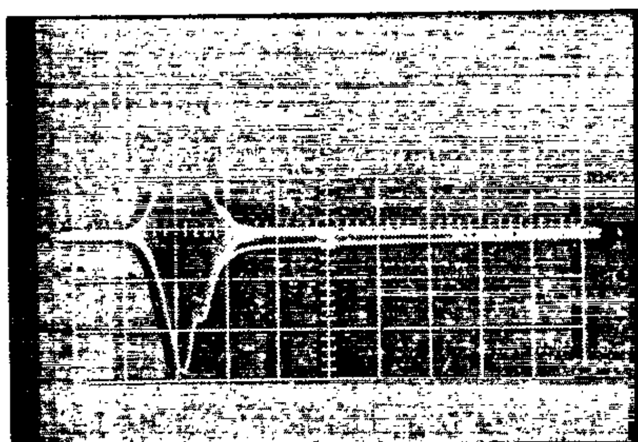


Fig. 3.

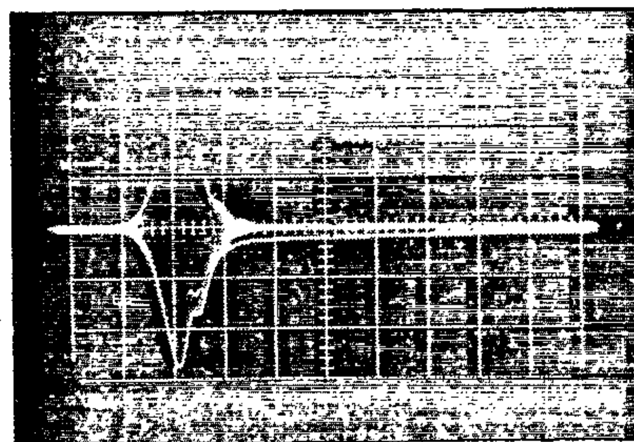


Fig. 4.

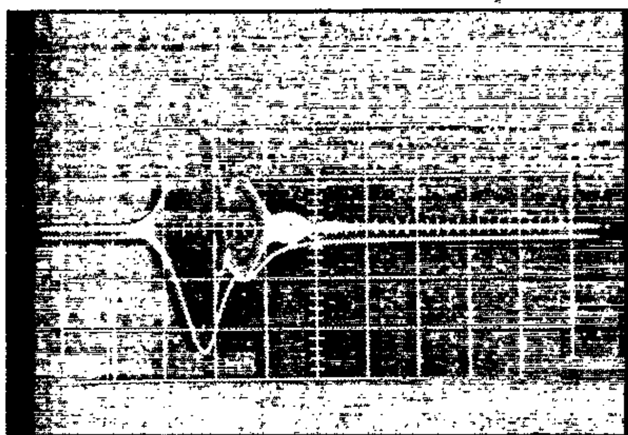


Fig. 5.

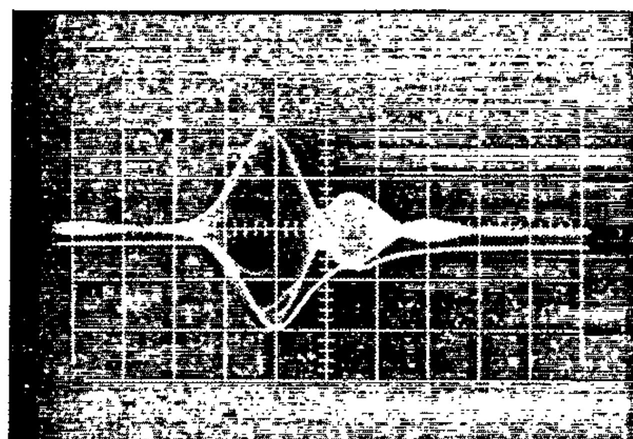


Fig. 6.

Si l'on admet que pour une cascade de n circuits couplés identiques de constante de temps $\tau = 2\,L/R$ la constante de temps du système est approximativement égale à $\tau_n = 2\,nQ/\omega_0$ (Q désignant le coefficient de surtension de chaque circuit), on voit que la constante de temps du système sera d'autant plus importante que :

— le facteur Q sera élevé;

— le nombre n de circuits sera grand;

— la fréquence centrale $\omega_0/2\pi$ sera faible.

Ces conditions sont satisfaites dans les amplificateurs moyenne fréquence à bande étroite ayant un facteur de forme voisin de l'unité.

Il sera donc nécessaire pour relever les courbes de réponse de ce type d'amplificateurs de réduire la vitesse d'excursion d'autant plus que τ_n sera élevé.

Sur les oscillogrammes on peut remarquer un effet secondaire dû à une constante de temps du circuit de détection, phénomène qui nécessite une étude particulière.

(*) Séance du 12 août 1963.

(Laboratoire d'électronique et haute fréquence, E. N. S. E. E. H. T., Toulouse.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Pouvoir réflecteur et émission photoélectrique du cadmium dans l'ultraviolet à vide.* Note de Mme **Sonja Robin-Kandare**, MM. **Jean Robin** et **Sacha Kandare**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie le pouvoir réflecteur des monocristaux de cadmium ainsi que l'émission photoélectrique des monocristaux et des couches minces de cadmium. On constate que, pour les couches minces, l'émission photoélectrique devient appréciable au-delà de 8 eV, tandis que, pour les monocristaux, elle ne l'est qu'à partir de 8,8 eV.

Le pouvoir réflecteur des couches minces de cadmium a été mesuré entre 2,6 et 9,5 eV par Sabine (1) et entre 8 et 22 eV par Walker et coll. (2). Comme nous l'avons déjà mentionné (3), il est difficile d'obtenir des couches opaques non diffusantes, car le cadmium possède une forte tendance à s'agglomérer en cristallites de dimensions assez importantes; aussi avons-nous mesuré le pouvoir réflecteur sur des monocristaux, orientés les uns parallèlement, les autres perpendiculairement à l'axe optique.

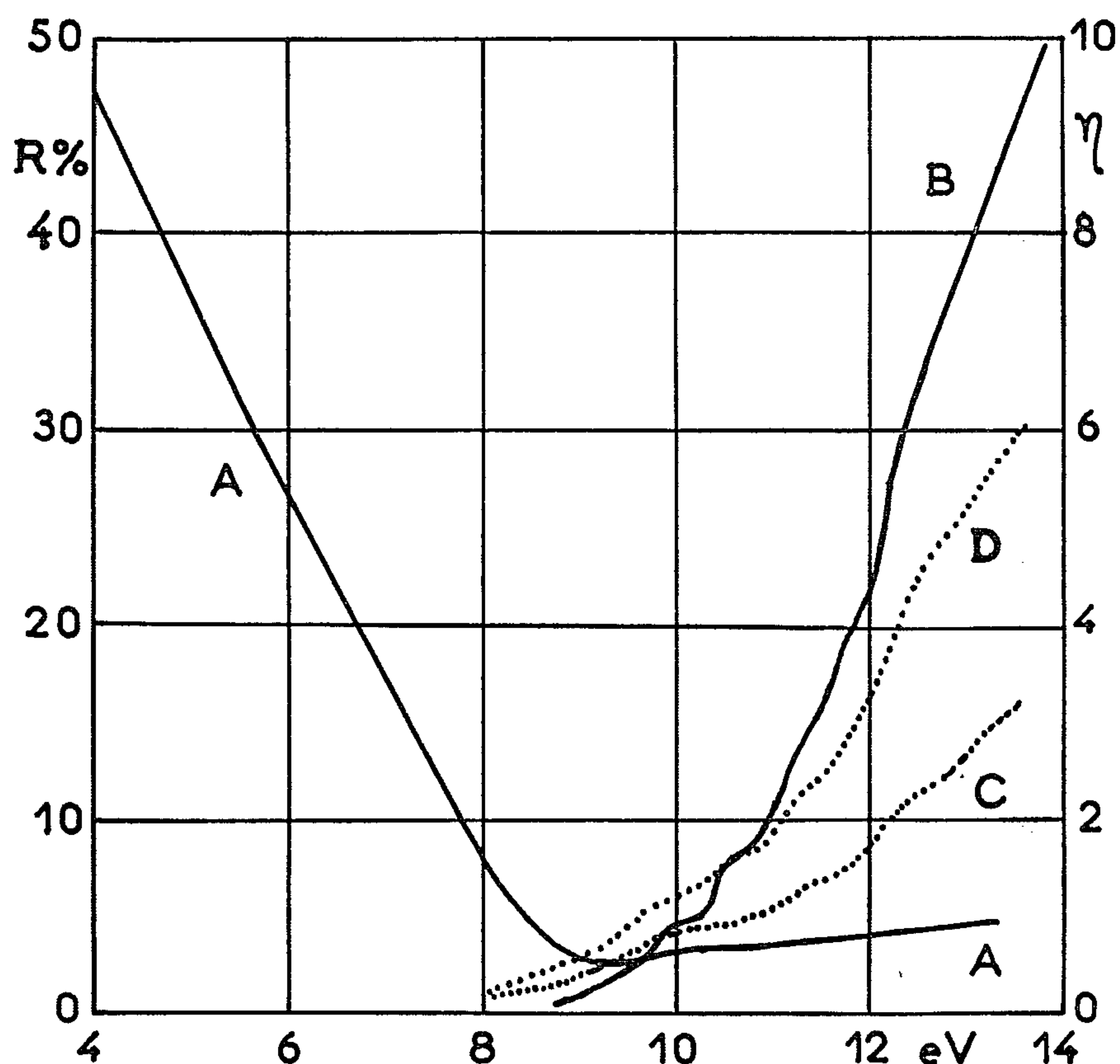
L'état de surface a été vérifié, après léger polissage, par diffraction électronique en réflexion : le diagramme de diffraction présente les taches de diffraction caractéristiques du monocristal, mais aussi des halos, révélant une mince couche superficielle amorphe.

Les monocristaux étaient polis immédiatement avant chaque mesure optique. Le cristal étudié était alors introduit dans le dispositif de mesure, où il demeurait sous un vide de 2.10^{-6} mm de mercure pour dégazage.

Le pouvoir réflecteur a été mesuré à l'aide d'un monochromateur à vide, à réseau, muni d'une lampe à hydrogène sans fenêtre. Sur la figure, la courbe A représente le pouvoir réflecteur des monocristaux de cadmium. Les résultats apparaissent très reproductibles pour des monocristaux taillés perpendiculairement à l'axe optique, mais ils le sont un peu moins pour ceux taillés parallèlement à l'axe optique. Pour les échantillons taillés parallèlement à l'axe, le pouvoir réflecteur est en général un peu plus faible que pour les autres et le minimum de pouvoir réflecteur se trouve parfois légèrement déplacé vers les faibles énergies. L'allure générale de la courbe est cependant la même : le pouvoir réflecteur baisse régulièrement d'environ 50 % à 4 eV jusqu'à environ 3 % à 9,5 eV, puis remonte légèrement vers les courtes longueurs d'onde, sans dépasser 5 % à 13 eV.

L'émission photoélectrique a été mesurée sur des monocristaux et sur des couches minces non exposées à l'air. Le support spécial, servant pour ces mesures, est parfaitement isolé du monochromateur et porté à un potentiel de — 30 V par rapport à l'anode. L'intensité du courant émis est de l'ordre de 10^{-12} A. On mesure ce courant à l'aide d'un picoampèremètre.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure. La courbe B représente le rendement quantique, en unités relatives, en fonction de l'énergie, pour les monocristaux. Nous n'avons trouvé aucune différence systématique dans l'émission photoélectrique en fonction de l'orientation cristalline, tout au moins dans le domaine spectral que nous avons étudié. De telles différences ont été en effet signalées pour le seuil photoélectrique ([4]).



Le rendement quantique est très faible en dessous de 8,8 eV; la courbe croît vers les grandes énergies et présente deux paliers, au voisinage de 10,0 et de 10,8 eV. La pente de la courbe est particulièrement forte entre 12,0 et 12,2 eV, puis elle diminue légèrement.

Nous avons porté, sur la même figure, courbes C et D, le rendement quantique des couches minces, évaporées sur un support en cuivre, dans le dispositif même de mesure. La courbe C est relative aux couches minces fraîchement évaporées; la courbe D à des couches demeurées sous vide pendant deux jours.

Le rendement quantique est, pour des couches minces, toujours supérieur à celui des monocristaux pour des énergies inférieures à 10 eV, et inférieur à celui des monocristaux pour des énergies plus grandes que 10,5 eV. Le rendement quantique des couches minces de cadmium croît

avec le temps et tend vers celui des monocristaux. De même, avec le temps, toutes les particularités de la courbe d'émission deviennent toujours plus prononcées. Il semble donc que la cristallisation des couches s'améliore avec le temps.

L'allure générale de la courbe de rendement photoélectrique des couches minces ressemble à celle obtenue par Walker et coll. (2) sur des couches préalablement exposées à l'air.

Si l'on compare entre elles les courbes du rendement quantique, pour les couches minces et pour les monocristaux, on peut considérer que, pour les énergies inférieures à 10 eV, les effets photoélectriques de surface, de défauts et d'impuretés doivent être prédominants, car ceux-ci sont normalement plus importants pour des couches minces que pour des monocristaux.

La ressemblance des courbes du rendement quantique, pour des couches minces et des monocristaux, à des énergies supérieures à 10 eV, montre que les mêmes phénomènes sont responsables de l'émission photoélectrique et qu'il s'agit très probablement, à ces énergies, de la photoémission de volume.

Enfin, l'émission photoélectrique croît fortement dans le domaine où le pouvoir réflecteur devient très faible, c'est-à-dire dans le domaine où une proportion importante de photons pénètre dans le corps étudié.

(1) G. B. SABINE, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1064.

(2) W. C. WALKER, O. P. RUSTGI et G. L. WEISSLER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 471.

(3) S. JERIC, J. ROBIN et S. ROBIN-KANDARE, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 957.

(4) G. L. WEISSLER, *Hand. Physik.*, 21, 1956, p. 304.

(*Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences, Dakar, République du Sénégal.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Transmission et pouvoir réflecteur dans l'ultraviolet lointain d'échantillons monocristallins de corindon et de rubis en fonction de l'orientation de la taille, de la teneur en chrome et de la température.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Lemonnier**, **Marcel Priol** et Mme **Simone Robin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les mesures, de 1 000 à 3 000 Å, portent sur des échantillons de corindon et de rubis renfermant 0,011 à 1,400 % de chrome à faces parallèles et perpendiculaires à l'axe. Les coefficients d'absorption k et les pouvoirs réflecteurs ont été déterminés. Une bande d'absorption apparaît à basse température vers 2 845 Å pour les échantillons les plus riches en chrome.

Peu de mesures quantitatives de transmission [1] et pouvoir réflecteur [2] du corindon ont été faites dans l'ultraviolet lointain. D'autre part, les mesures de transmission des rubis [[3], [4]] se limitent vers 2 000 Å du côté des courtes longueurs d'onde. C'est pourquoi il nous a semblé utile d'effectuer des mesures de transmission et de pouvoir réflecteur dans l'ultraviolet lointain, en tenant compte de l'orientation du cristal et de la teneur en chrome des rubis.

L'appareillage utilisé comprend essentiellement un monochromateur à vide à réseau concave de 1 m de rayon de courbure en incidence normale [5]. La dispersion est de 9 Å/mm à la fente de sortie; la source est du type sans fenêtre à grande puissance [6]; l'ensemble permet d'effectuer des mesures entre 1 000 et 3 000 Å. L'enceinte de mesure, placée à la fente de sortie du monochromateur, sera décrite ultérieurement avec plus de détails; elle comprend une enceinte en acier inoxydable polie intérieurement, dans laquelle on peut maintenir un vide de 10^{-6} mm de mercure. Les échantillons sont fixés dans des logements prévus à cet effet sur une barre de cuivre verticale capable de tourner autour de son axe; cette barre creuse peut être refroidie à l'aide d'un gaz liquéfié. Le faisceau monochromatique incident est partagé en deux parties à son entrée dans l'appareil par un miroir incliné qui en renvoie une partie sur un photomultiplicateur témoin; l'autre partie, après passage à travers l'échantillon ou réflexion sur celui-ci, tombe sur le photomultiplicateur de mesure qui peut tourner dans l'enceinte autour du même axe que la barre porte-échantillons et permet ainsi des mesures pour tous les angles d'incidence supérieure à 18°. Les photomultiplicateurs sont du type RCA 1 P 28, utilisés avec du terphényl comme substance fluorescente; les courants de sortie amplifiés sont enregistrés par un potentiomètre MECI à deux plumes.

Pour le corindon, les échantillons ont été taillés dans un monocristal synthétique des Établissements Djévahirdjian (Suisse); nous disposions

de deux disques à faces parallèles d'épaisseur 0,5 mm et de deux disques légèrement prismatiques, d'épaisseur au centre 1,5 mm, taillés parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique. Pour les rubis, les échantillons légèrement prismatiques ont été taillés parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique dans des monocristaux préparés

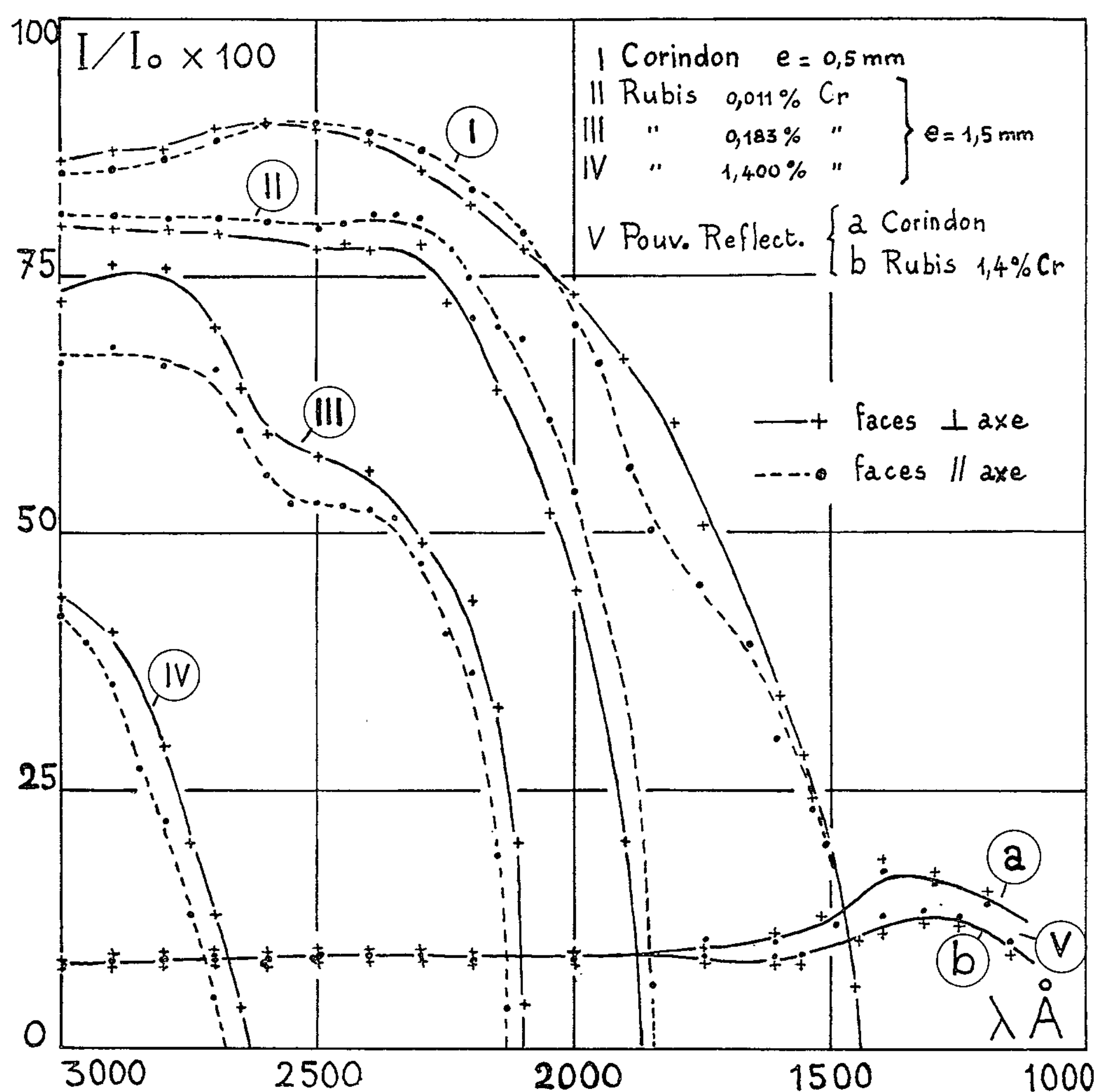


Fig. 1.

par les Établissements « Le Rubis Synthétique des Alpes »; les concentrations en chrome ont été déterminées par analyse sur les chutes de sciage; elles étaient de : 0,011, 0,183 et 1,400 g de chrome pour 100 g de rubis. La forme légèrement prismatique des échantillons permet d'éliminer la lumière réfléchie par la face postérieure pour les mesures de pouvoir réflecteur dans la région de transparence. Cependant, le calcul et les mesures comparatives effectuées sur le corindon montrent, qu'avec un faisceau incident suffisamment étroit, les mesures de transmission sont correctes dans la limites des erreurs de mesure. La figure 1 représente

les courbes de transmission (non corrigées pour la réflexion) et de pouvoir réflecteur. Les courbes I sont relatives à des échantillons de corindon de 0,5 mm d'épaisseur à faces parallèles; les courbes II, III, IV à des échantillons prismatiques de rubis d'épaisseur 1,5 mm dans la zone de

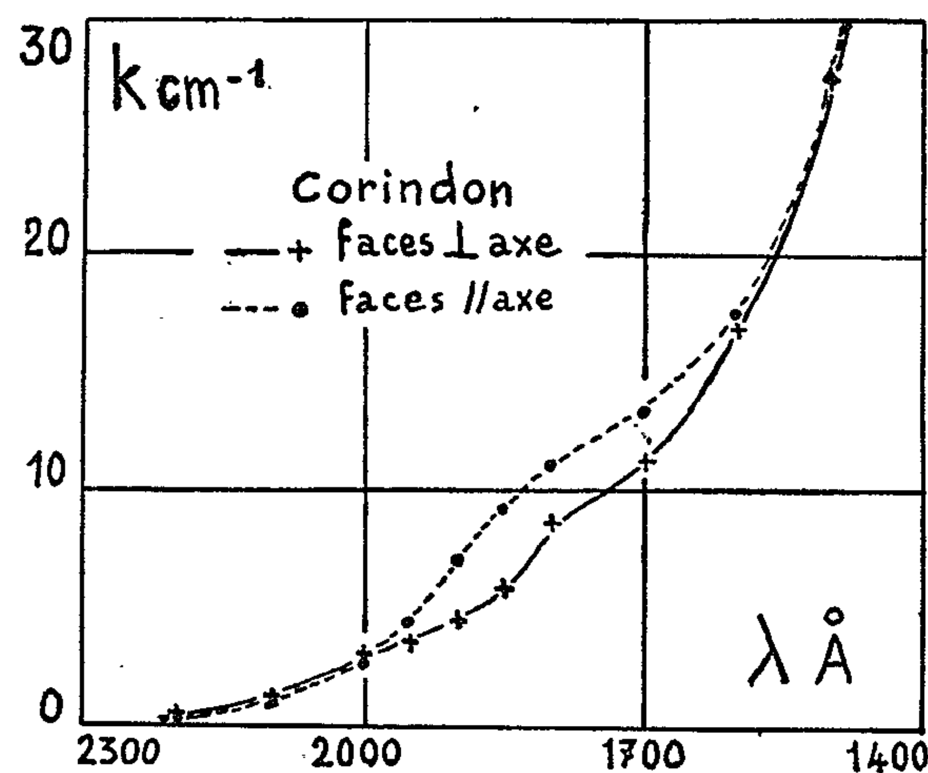


Fig. 2.

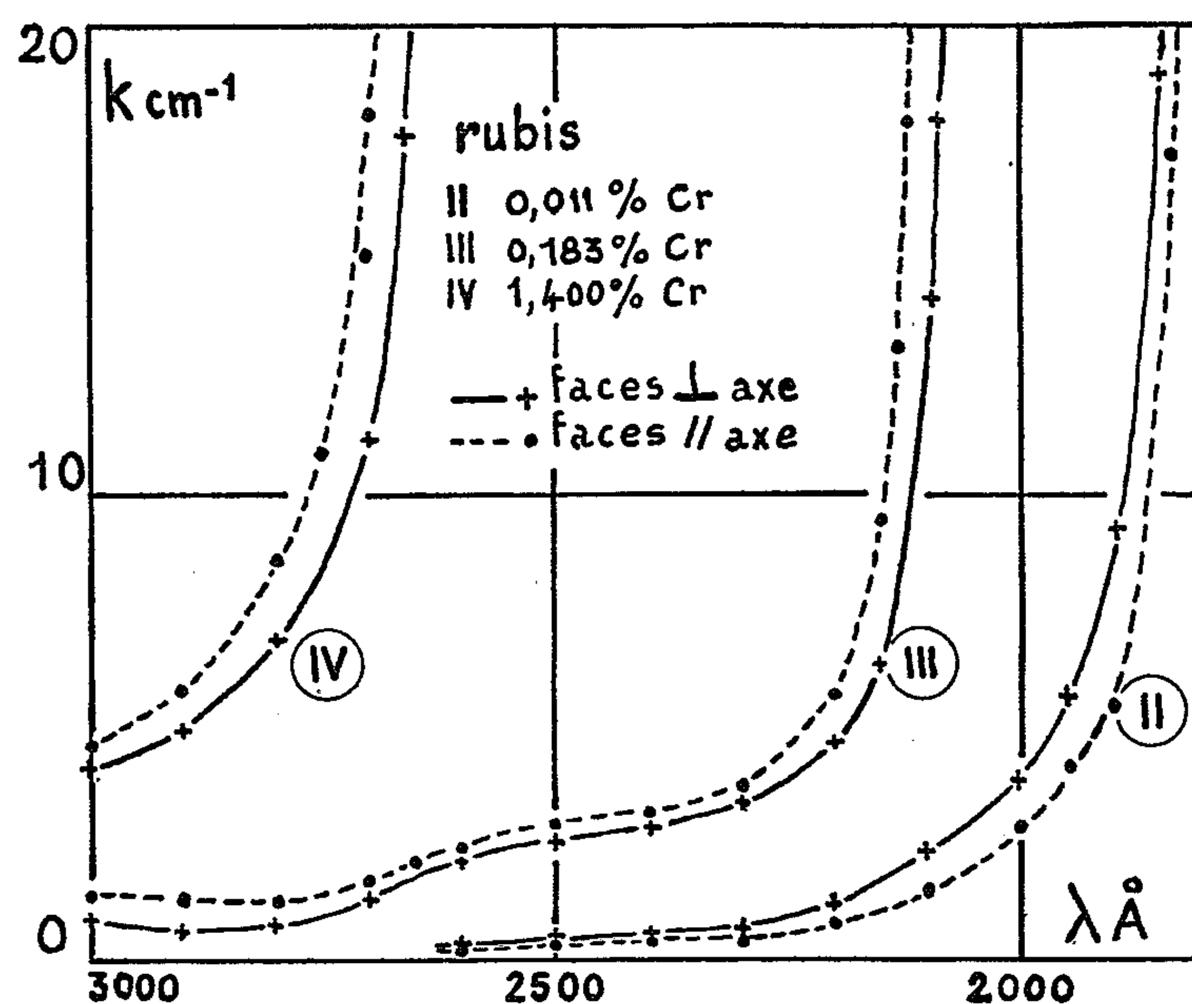


Fig. 3.

mesure. On voit que les écarts sont faibles avec l'orientation du cristal. Les pouvoirs réflecteurs (courbes V) ont été mesurés pour un angle d'incidence de 18°; ils varient peu avec la concentration en chrome; c'est pourquoi nous avons indiqué seulement les courbes relatives au corindon et à l'échantillon de rubis le plus riche en chrome; pour les autres concen-

trations, les courbes sont intermédiaires (I_0, intensité de la lumière incidente, I, intensité de la lumière transmise ou réfléchie).

Les figures 2 et 3 représentent les coefficients d'absorption k calculés d'après les courbes de la figure 1 [compte tenu des pertes par réflexion : $I = I_0 (1 - r)^2 e^{-kx}$; $x =$ épaisseur traversée; $r =$ pouvoir réflecteur).

Pour le corindon, nos valeurs de k sont légèrement inférieures à celles des précédentes mesures ([1]) et nous n'observons pas de maximum à 1 840 Å. Le pouvoir réflecteur est en bon accord avec les mesures précédemment effectuées par l'un de nous ([2]); les indices de réfraction mesurés pour la région 2 500-3 000 Å ([7]) et les constantes optiques de couches minces d'alumine aux environs de 1 215 Å ([8]) permettent de calculer des pouvoirs réflecteurs très voisins de ceux que nous observons. La faible différence entre les indices ordinaire et extraordinaire dans la région 2 500-3 000 Å ([7]) explique le peu d'influence de l'orientation de la taille sur le pouvoir réflecteur.

Pour le rubis, k augmente pour chaque λ avec la concentration en chrome; la croissance n'est pas quadratique ([4]); elle semble même moins rapide que si elle obéissait à une loi linéaire. On n'observe aucune bande d'absorption à température ordinaire, mais les mesures effectuées à la température de l'air liquide mettent en évidence, pour les échantillons les plus riches en chrome, l'apparition d'une bande d'absorption étroite, dont le maximum se situe aux environs de 2 845 Å; celle-ci correspond probablement à la transition $^4A_2 - {}^4T_1$ (P) des ions Cr^{+++} dans le réseau cristallin ([3]). Toutes nos mesures ont été effectuées jusqu'ici en lumière naturelle; des mesures en lumière polarisée permettront de préciser l'influence de l'orientation du cristal.

(*) Séance du 19 août 1963.

(1) Mlle A. Gilles, MM. R. Bauple, J. Romand et B. Vodar, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 876.
(2) Mme S. Robin, *Rev. d'Optique*, 33, 1954, p. 377.
(3) D. S. Mac Clure, *Solid State Physics*, Academic Press, New York, 9, 1959, p. 490.
(4) A. Linz et R. E. Newham, *Phys. Rev.*, 123, 1961, n° 2, p. 500.
(5) J. Romand et B. Vodar, *Rev. d'Optique*, 39, 1960, p. 167.
(6) Mme S. Robin, S. Robin, M. Priol et J. Rupin, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 167.
(7) I. H. Malitson, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1962, p. 1 377.
(8) R. P. Madden, *Physics of thin films*, Academic Press, New York, 1, 1963, p. 170.

(*Laboratoire de Spectroscopie, Faculté des Sciences de Rennes.*)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Variation à haute température de l'anisotropie magnétique du graphite monocristallin et du pyrocarbone.* Note (*) de Mme **Élisabeth Poquet**, présentée par M. Paul Pascal.

Le diamagnétisme du graphite monocristallin et du pyrocarbone a fait l'objet d'études récentes dont nous avons exposé les résultats dans deux précédents Mémoires [(1), (2)]. Une partie de ces derniers est consacrée à la variation thermique de l'anisotropie magnétique dans les intervalles de température suivants : 20-1000°K pour le graphite (1); 77-298°K pour divers échantillons d'un pyrocarbone déposé à 2100°C, retraités thermiquement entre 2100 et 3 000°C (2). La variation thermique de l'anisotropie magnétique des carbones graphitiques présentant un intérêt théorique particulier (3), nous avons complété ces études en les poursuivant à des températures plus élevées, comprises entre 1000 et 2000°K pour le graphite, 298 et 1 350°K pour les pyrocarbones.

Les mesures d'anisotropie sont effectuées à l'aide d'un appareil (4) fondé sur la méthode de l'angle critique de Krishnan; leur précision est de l'ordre du millième. On réalise dans l'enceinte de mesure, sous atmosphère d'argon, des températures allant de 300 à 2 500°K à l'aide d'un four à résistor de graphite, déjà décrit (5).

Tableau I.

Échantillon		1.			2.					Graphite monocristallin.
Temps de traitement		Non traité.	Traité 1 h 30 mn à		Non traité.	Traité 3 h à				—
Température de traitement (°C)		—	2 630.	2 900.	—	2 570.	2 740.	2 800.	2 900.	—
T (°K).	$\frac{10^3}{T}$.	$\chi_3-\chi_1$.	$\chi_3-\chi_1$.	$\chi_3-\chi_1$.	$\chi_3-\chi_1$.	$\chi_3-\chi_1$.	$\chi_3-\chi_1$.	$\chi_3-\chi$.	$\chi_3-\chi_1$.	$\chi_3-\chi_1$.
2000	0,50	–	–	–	–	–	–	–	–	4,15
1666,6	0,60	–	–	–	–	–	–	–	–	5,25
1428,5	0,70	–	–	–	–	–	–	–	–	6,28
1333,3	0,75	6,42	6,60	6,95	6,25	6,46	6,80	6,62	–	6,75
1250	0,80	6,93	7,07	7,40	6,82	6,97	7,27	7,20	–	7,25
1111	0,90	8,00	7,97	8,30	7,95	7,98	8,16	8,05	8,10	8,05
1000	1,00	9,00	8,87	9,20	9,05	8,95	9,00	9,00	9,00	8,90
666,6	1,50	13,45	12,05	12,80	13,97	13,55	12,30	12,20	12,45	12,55
500	2,00	17,52	14,42	15,47	18,45	17,30	14,70	14,40	15,10	15,45
400	2,50	21,2	16,20	17,52	22,50	20,65	16,55	16,25	17,20	17,60
333,3	3,00	24,5	17,47	19,34	26,30	23,80	18,05	17,62	18,80	19,40
298	3,36	26,53	18,36	20,43	28,70	25,94	18,91	18,59	20,06	20,46

Le tableau I rassemble les valeurs (6) de l'anisotropie $\chi_3-\chi_1$ (7), mesurée entre 1340 et 298°K, de huit échantillons de pyrocarbone, retraités thermiquement ou non. L'étude, entre 298 et 2 000°K de quatre monocristaux de graphite, dont l'anisotropie $\chi_3-\chi_1$ à 292°K a été

ramenée à 20,7 ([1]), a donné les résultats moyens reportés dans la dernière colonne du tableau I. Les valeurs de ce tableau sont données à mieux de 1 % jusqu'à 1500°K, à 2 % près au-delà.

On sait que la variation en fonction de 1/T de l'anisotropie des divers carbones étudiés a pu être représentée de façon précise entre 77 et 298°K [([2]), ([8])] à l'aide de l'expression :

$$\chi_3 - \chi_1 = \chi_0 + K_0\left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right).$$

La détermination des paramètres χ_0, K_0, Θ, d'après les courbes expérimentales, à l'aide d'une méthode exposée ailleurs ([8]), avait conduit aux valeurs ci-dessous (tableau II; $3 < 10^3/T < 12,9$). De telles valeurs permettent une représentation excellente des courbes expérimentales entre 77 et 330°K (écarts inférieurs à 1 % pour les pyrocarbones, inférieurs à 0,5 % pour le graphite). En revanche, au-dessus de 330°K, une divergence notable apparaît entre les courbes expérimentale et théorique, qui va en s'accentuant à plus haute température, la courbe expérimentale se plaçant au-dessous de la courbe théorique. Lorsqu'on applique dans l'intervalle 300-2 000°K la méthode qui a servi à déterminer les paramètres χ_0, K_0, Θ dans l'intervalle 77-300°K, on trouve les valeurs portées dans la deuxième partie du tableau II ($0,5 < 10^3/T < 3$). Ainsi pour représenter avec précision la courbe expérimentale $\chi_3 - \chi_1 = f(1/T)$ dans tout le domaine de température exploré, à l'aide de l'expression ci-dessus, il faut deux séries distinctes de valeurs des paramètres. Pour expliquer cette anomalie apparente, nous proposons deux hypothèses, dont l'une n'exclut d'ailleurs pas l'autre.

TABLEAU II.

	$3 < \frac{10^3}{T} < 12,9$.			$0,5 < \frac{10^3}{T} < 3$.		
Échantillon.	Θ (°K).	χ_0.	K_0.	Θ (°K).	χ_0.	K_0.
Non traité, n° 1	165	6,5	47	240	−2,09	51,6
2630°, n° 1	165	11,5	16,2	650	−2,25	23,0
2900°, n° 1	208	9,7	21,3	550	−1,92	26,7
Non traité, n° 2	165	4,6	56,7	200	−2,66	64,19
2570°, n° 2	165	5,8	47,2	270	−2,0	46,30
2740°, n° 2	165	11,2	18,4	600	−1,74	23,65
2800°, n° 2	198	9,8	18,2	600	−1,50	22,91
2600°, n° 2	220	8,5	22	540	−1,77	25,65
Graphite monocristallin	290	4,65	25,40	500	−2,05	27,62

Si l'on admet, d'une part, qu'un groupe de paramètres χ_0, K_0, Θ, caractérise le diamagnétisme, donc la structure électronique d'un carbone graphitique donné, le tableau II suggère que cette structure dépend de l'intervalle de température considéré. Ceci ne doit pas surprendre. Dans un des Mémoires cités ([2]), nous avons montré, en étudiant les pyrocarbones,

que les termes d'interaction entre atomes de carbone appartenant à des plans graphitiques voisins, et qui, d'après Marchand ([3]), interviennent dans χ_0 et K_0, sont fonction de la distance d_{002} entre plans graphitiques. Or cette distance réticulaire est une fonction de la température; en conséquence, χ_0 et K_0 doivent être eux-mêmes fonction de la température. A la variation thermique de l'anisotropie qui découle des propriétés particulières du gaz de porteurs de charges dans chaque plan graphitique, se superpose une variation de l'anisotropie due au fait que les carbones considérés ne conservent pas une structure cristalline constante dans tout l'intervalle de température considéré. En toute rigueur, on devrait déterminer les paramètres χ_0, K_0 et Θ pour chaque valeur de la température; ce qui serait impossible pour une seule température est faisable dans un domaine restreint de température et l'on ne doit pas s'étonner de la différence entre les deux groupes de valeurs des paramètres donnés ci-dessus, ceux-ci ayant été calculés à partir de deux portions extrêmes de la courbe expérimentale. Bien entendu, en limitant arbitrairement des domaines de transition entre hautes et basses températures, le passage est possible, sans discontinuité, des paramètres convenant aux hautes températures à ceux qui sont valables aux basses températures.

D'autre part, bien que le paramagnétisme des porteurs de charge libres semble, en première approximation, trop faible pour concurrencer le diamagnétisme observé, son intervention à haute température n'est pas exclue; en effet, d'après les données de Marchand ([9]), ce paramagnétisme, constant à basse température, tendrait rapidement vers l'infini à haute température.

Nous nous bornons ici à des considérations qualitatives, l'étude quantitative des variations thermiques de l'anisotropie magnétique, à l'aide des modèles proposées pour les carbones graphitiques, devant faire l'objet d'un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 19 août 1963.

([1]) E. Poquet, N. Lumbroso, J. Hoarau, A. Marchand, A. Pacault et D. E. Soule, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 866.

([2]) E. Poquet, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 566.

([3]) A. Marchand, *Carbon* (Pergamon Press), 1, 1963, p. 75-84.

([4]) R. Pointeau et E. Poquet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 546.

([5]) E. Poquet, *Thèse*, Bordeaux, 1963.

([6]) Toutes les valeurs des susceptibilités magnétiques sont données au facteur -10^{-6} près en u. é. m. C. G. S.

([7]) On rappelle que χ_1 et χ_3 désignent les susceptibilités magnétiques dans des directions respectivement parallèle et normale aux plans graphitiques.

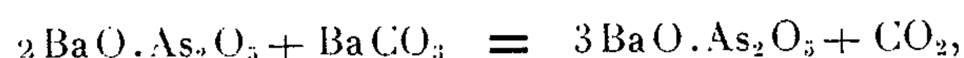
([8]) E. Poquet et A. Pacault, *Carbon*, 1, 1963, p. 71-74.

([9]) A. Marchand et P. Delhaes, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3296.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence.)

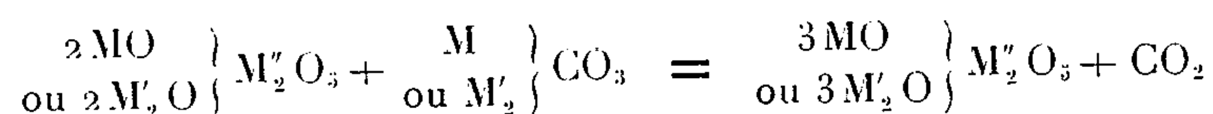
CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la taille et de la charge des ions sur la vitesse d'une réaction dans l'état solide.* Note de M. **Michel Moncel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Généralisant l'étude thermogravimétrique de la réaction dans l'état solide ([1]) :



$$2\,BaO.As_2O_5 + BaCO_3 = 3\,BaO.As_2O_5 + CO_2,$$

nous avons examiné les réactions :



$$\left.\begin{matrix}2\,MO\\ \text{ou } 2\,M'_2O\end{matrix}\right\} M''_2O_5 + \left.\begin{matrix}M\\ \text{ou } M'_2\end{matrix}\right\} CO_3 = \left.\begin{matrix}3\,MO\\ \text{ou } 3\,M'_2O\end{matrix}\right\} M''_2O_5 + CO_2$$

où M et M′ désignent respectivement un cation alcalino-terreux et un cation alcalin et M″ un élément de la colonne 5 du tableau périodique (azote non compris). La détermination, dans chaque cas, de la vitesse de réaction à température constante n'aurait pas permis de comparaison, car il est impossible de choisir une température d'expérience commune. C'est pour cette raison que nous avons tracé les courbes du degré d'avancement en fonction de la température, les vitesses étant définies à chaque instant comme les tangentes à cette courbe : celles-ci, exprimées par un pourcentage, sont alors parfaitement comparables.

L'étude de l'influence de la taille et de la charge du cation du carbonate réagissant avec le pyroarséniate de baryum (*fig.* 1) conduit à trois résultats principaux :

— le seuil de réaction décelable dans des conditions données est approximativement le même pour tous les cations alcalins (300°C) et pour tous les alcalino-terreux (500°C), ce qui montre que plus la charge du cation du carbonate est petite, plus la réaction se produit tôt;

— les courbes présentent toutes, à l'exception de celle relative au potassium, la même allure en S et, en particulier, pour un degré d'avancement compris entre 25 et 75 %, une partie approximativement linéaire dont la pente est sensiblement la même;

— les droites en question sont décalées sur l'axe des températures de telle sorte qu'à charge égale, le carbonate qui a le cation le plus gros réagit le plus tôt.

Notons qu'il suffit de 1 % des divers carbonates alcalins dans du carbonate de baryum pour que les courbes relatives à ces mélanges se classent ainsi.

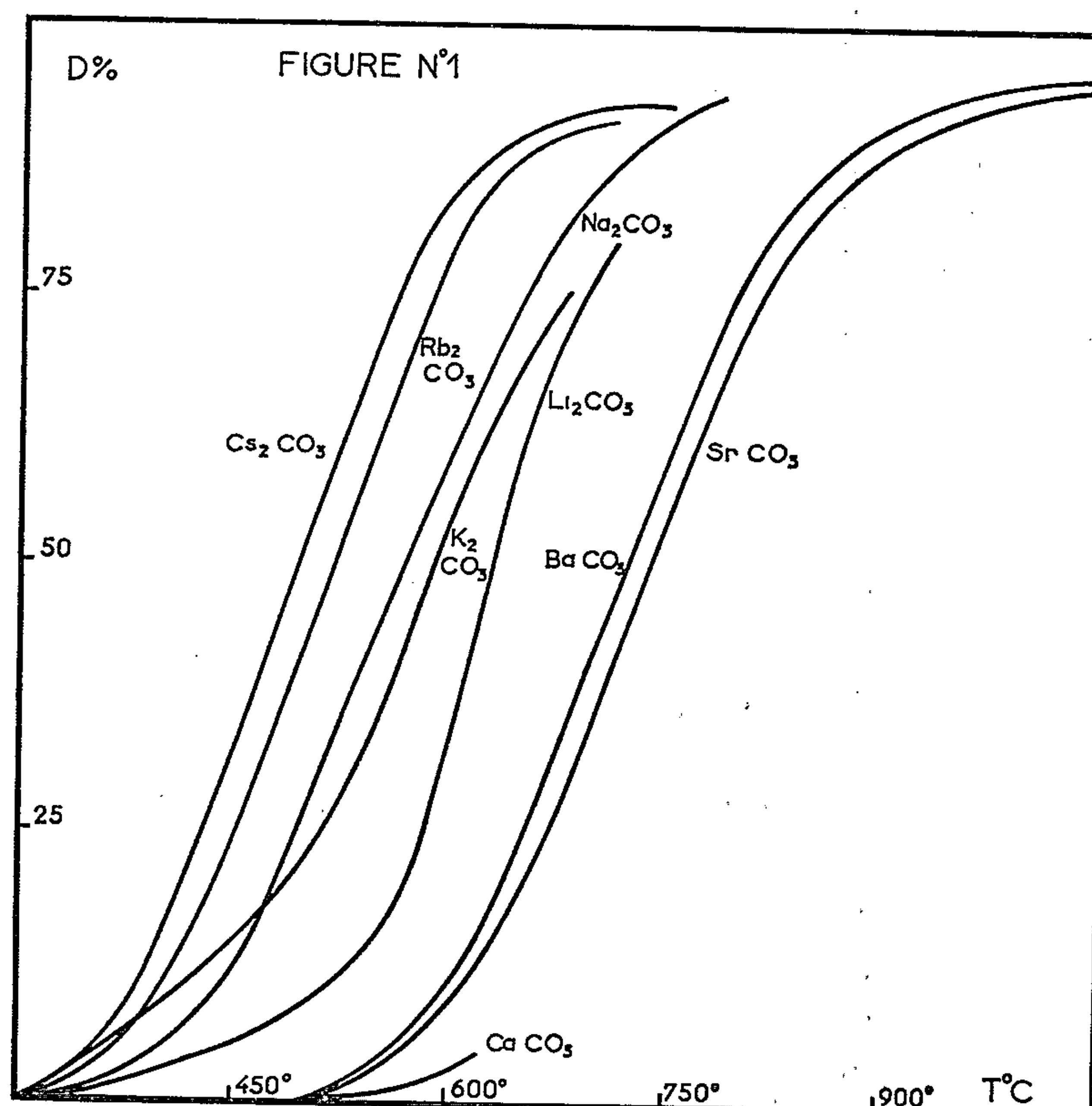
L'étude de l'influence de la taille et de la charge du cation de l'autre sel montre que le classement obtenu ci-dessus par charge et par taille est toujours respecté (*fig.* 2). Par contre, pyroarséniates et pyrophosphates condui-

sent à des courbes d'allures différentes, ce qui serait l'indice d'une différence entre les mécanismes cinétiques. Les températures auxquelles les réactions commencent à se manifester à une vitesse observable sont les suivantes :

Pyroarséniate { alcalin : 300 °C, alcalino-terreux : 500 °C; Pyrophosphate { alcalin : 350 °C, alcalino-terreux : 575 °C.

L'examen aux rayons X de tous les produits formés permet de tirer les conclusions suivantes :

Dans le cas où le pyroarséniate et le carbonate ont le même cation alcalin ou alcalino-terreux, on obtient un mélange des deux arséniates

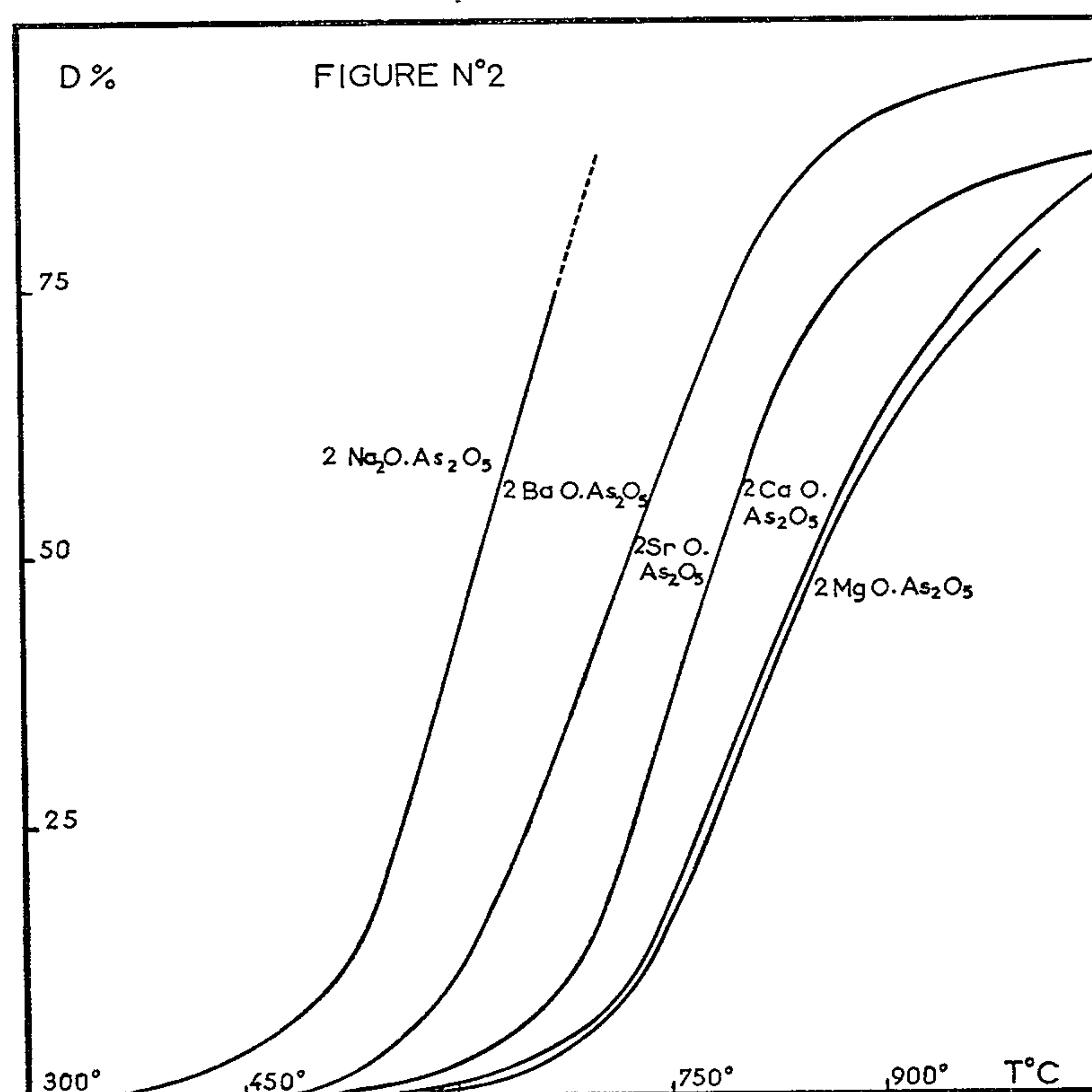


tribasiques : si l'un est alcalin et l'autre alcalino-terreux, il se forme un arséniate mixte du type $MM'AsO_4$, ce qui constitue une nouvelle méthode de préparation de ces sels; nous avons ainsi préparé toute la série des arséniates doubles de baryum et des alcalins.

En ce qui concerne l'interprétation des courbes ci-dessus, des études effectuées par ailleurs ([2]) ont permis de mettre en évidence que la partie linéaire devait être imputée à un processus de autodiffusion des anions dans le produit formé. J. Cabané et J. Bénard ([3]) ont montré sur plusieurs séries de sels alcalins que les énergies d'activation d'autodiffusion évoluaient dans le même sens que les températures de fusion des sels considérés. C'est ce qu'on constate dans ce cas, puisque les composés aux cations

alcalino-terreux réagissent à une température plus élevée que ceux à cations alcalins; les arséniates tribasiques alcalino-terreux sont en effet des produits très stables, puisque leurs points de fusion se situent respectivement pour Ca, Sr et Ba à 1 455, 1 635 et 1 605 ± 5°C (4), ce qui laisse supposer que les énergies d'activation correspondantes sont relativement élevées et très voisines; les arséniates alcalins, au contraire, sont beaucoup moins stables puisque pratiquement tous décomposés ou fondus à 1 000°C.

J. F. Laurent et J. Bénard (5) ont montré, d'autre part, que dans un solide polycristallin l'accroissement de vitesse de diffusion dû aux surfaces



intercristallines est proportionnel à la polarisabilité de l'anion correspondant. Or la polarisabilité des ions O^{--} dans AsO_4^{---} ou CO_3^{--} diminue quand la charge du cation augmente et quand sa taille diminue.

D'après ce qui précède, l'augmentation de vitesse due aux surfaces intercristallines augmente dans le sens Ca, Sr, Ba et Li, Na, K, Rb, Cs. Ainsi la vitesse de diffusion obtenue dans chaque cas peut être prévue approximativement en considérant, d'une part, l'énergie d'activation d'autodiffusion dont on a une idée d'après la température de fusion du produit formé et d'autre part, pour des énergies d'activation à peu près équivalentes, les variations de diffusion, reliables aux différences de polarisabilité des ions O^{--} dans le produit formé.

Cette interprétation explique que les alcalins réagissent avant les alcalino-terreux et que dans chaque série, le sel qui a le cation le plus gros réagisse le plus vite.

Nous n'avons malheureusement pas pu faire de vérification quantitative de ces règles, les données sur les arséniates, et en particulier sur les sels mixtes, étant beaucoup trop restreintes.

(1) M. Moncel et H. Guérin, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1660.
(2) M. Moncel et H. Guérin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 175.
(3) J. Cabané et J. Bénard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 128.
(4) H. Guérin, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1937; *Ann. Chim.*, 11, 1941, p. 101-153.
(5) J. F. Laurent et J. Bénard, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 1958, nos 2-3, p. 2182.

(*Laboratoire du Professeur Guérin, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques dérivés des séries hydroxy-2 butyne-3 oïque et chloro-2 butyne-3 oïque.* Note de MM. **René Rambaud**, **Roger Vessière** et **Michel Verny**, présentée par M. Marcel Delépine.

Mode d'obtention et propriétés physiques de l'hydroxy-2 butyne-3 nitrile de ses esters éthylique et butylique. Action du chlorure de thionyle sur les esters.

On peut envisager trois voies d'accès aux dérivés de l'hydroxy-2 butyne-3 oïque :

— L'addition d'acide cyanhydrique à l'aldéhyde propargylique, qui conduit à l'hydroxy-2 butyne-3 nitrile;

— La réaction d'un glyoxalate d'alcoyle sur le bromure d'éthynyl-magnésium, qui conduit aux hydroxy-2 butyne-3 oates d'alcoyle;

— La condensation en milieu alcalin d'un glyoxalate d'alcoyle à l'acétylène, en présence d'un solvant convenable, suivant la méthode de Stansbury et Proops ([1]).

Seules les deux premières méthodes ont été prises en considération.

A. L'hydroxy-2 butyne-3 nitrile s'obtient à partir de l'aldéhyde propargylique suivant un mode opératoire identique à celui utilisé par R. Rambaud ([2]) pour la préparation du nitrile vinylglycolique à partir de l'alcroléine.

Dans un appareil de Keller de 2,5 l muni d'un agitateur rotatif, d'un thermomètre et d'un entonnoir, on place 60 g (1,11 mole) d'aldéhyde propargylique, 100 g (1,67 mole) d'acide acétique et 1 l d'éther anhydre. On refroidit à — 10°, et l'on ajoute par petites portions, en agitant vivement, 100 g (1,53 mole) de KCN pulvérisé, en prenant soin que la température en s'élève pas. Après la fin de l'addition, on laisse reposer 1 h, puis on ajoute 200 ml d'eau glacée. L'acétate de potassium se dissout dans la phase aqueuse, qu'on décante, puis extrait trois fois à l'éther. Les éthers réunis sont agités avec une solution d'acide chlorhydrique à 50 %, puis séchés sur Na_2SO_4.

Après élimination du solvant, on obtient le nitrile brut, dont la distillation s'avère très délicate et entraîne le plus souvent, même si l'on opère sous azote et en présence d'hydroquinone, une décomposition extrêmement violente.

Les constantes du produit rectifié sont les suivantes : $É_{18}$ 97-98°; n_D^{19} 1,4420; $d_4^{19} = 1,0710$; R. M. pour C_4H_3ON : théorique, 20,013; mesuré, 20,011.

Le spectre infrarouge présente les bandes d'absorptions attendues : 3 236 et 2105 cm^{-1} (—C≡CH); 2 222 cm^{-1} (—C≡N); 1 046 cm^{-1} (— OH).

Mais on observe, en outre, la présence de deux faibles bandes, l'une à 1656 cm^{-1} (C=C), l'autre à 1706 cm^{-1} (C=O), ce qui donne à penser que le produit n'est pas rigoureusement pur.

Le rendement, évalué à environ 80 % à l'issue de la réaction, est abaissé à 40 % par un seul tour de rectification.

B. L'estérification de l'hydroxy-2 butyne-3 nitrile par l'éthanol en présence d'acide chlorhydrique gazeux à basse température conduit à l'hydroxy-2 butyne-3 oate d'éthyle. Mais on observe également la formation, en quantité au moins aussi importante, de chloro-3 hydroxy-2 butène-3 oate d'éthyle, par suite de la fixation partielle d'acide chlorhydrique sur la triple liaison acétylénique.

La séparation des deux esters nécessite un certain nombre de tours de distillation à la colonne à bande tournante. On obtient finalement à partir de 81 g de nitrile, 38 g (25 %) d'hydroxy-2 butyne-3 oate d'éthyle, et 61 g (31 %) de chloro-3 hydroxy-2 butène-3 oate d'éthyle. Les constantes du premier sont les suivantes : $É_{11}$ 77-77°,5; n_D^{15} 1,4488; d_4^{15} 1,1064; R. M. pour $C_6H_8O_3$: théorique, 31,09; mesuré, 31,02; P. M. pour $C_6H_8O_3$: théorique, 128,0; mesuré, 127,7 (saponification).

Analyse : $C_6H_8O_3$, calculé %, C 56,24; H 6,30; O 37,46; trouvé %, C 55,68; H 6,07; O 38,17.

Son spectre infrarouge présente les maximums d'absorption ci-dessous : 3 300 et 2119 cm^{-1} (—C≡CH); 1739 cm^{-1} (C=O ester); 1087 cm^{-1} (OH secondaire).

Le chloro-3 hydroxy-2 butène-3 oate d'éthyle, inédit lui-même à notre connaissance, possède de son côté les caractéristiques ci-après : $É_{11}$ 83,5-84°; n_D^{16} 1,4604; d_4^{16} 1,2030; R. M. pour $C_6H_9O_3Cl$: théorique, 37,49; mesuré, 37,48; P. M. pour $C_6H_9O_3Cl$: théorique, 164,5; mesuré, 164,4 (saponification).

Analyse : $C_6H_9O_3Cl$, calculé %, C 43,78; H 5,51; O 29,17; Cl 21,54; trouvé %, C 43,35; H 5,44; O 29,17; Cl 21,99.

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption suivantes : 1739 cm^{-1} (C=O); 1631 cm^{-1} (C=C); 1085 cm^{-1} (OH secondaire); 901 cm^{-1} (=CH_2).

C. La chloruration de l'hydroxy-2 butyne-3 oate d'éthyle par $SOCl_2$, en présence de pyridine, conduit au chloro-2 butyne-3 oate d'éthyle.

Dans un ballon de 500 ml à trois tubulures, muni d'un agitateur et de deux ampoules à robinet, on place 20 g (0,156 mole) d'hydroxy-2 butyne-3 oate d'éthyle et 50 ml d'éther anhydre. Le ballon étant refroidi par un bain glacé, on ajoute goutte à goutte et en agitant 13 g (0,165 mole) de pyridine pure d'une part, et d'autre part 20 g (0,168 mole) de chlorure de thionyle, en ménageant toujours un léger excès du second réactif sur le premier. On laisse reposer 1 h, puis on ajoute avec précaution 50 ml d'eau glacée. On agite pendant encore 1 h, puis on décante, et extrait la couche aqueuse à l'éther deux ou trois fois. Après repos sur Na_2SO_4, élimination du solvant et entraînement rapide, on obtient 18,8 g d'un mélange ($É_{13}$ 68,5-80°) duquel on isole, après quelques tours de distillation à la colonne à bande tournante, 11,3 g (49,5 %) de chloro-2 butyne-3 oate d'éthyle, ainsi que 4,4 g d'ester hydroxylé non attaquée ($É_{13}$ 79-80°).

Les constantes de l'ester acétylénique chloré sont les suivantes : $É_{13}$ 69-70°; n_D^{18} 1,4510; d_4^{18} 1,1391; R. M. pour $C_6H_7O_2Cl$: théorique, 34,43; mesuré, 34,63; P. M. pour $C_6H_7O_2Cl$: théorique, 146,5; mesuré, 146,3 (saponification).

Absorptions relevées dans le spectre infrarouge : 3 311 et 2128 cm^{-1} (—C≡CH); 1739 cm^{-1} (C=O ester).

D. La condensation du bromure d'éthynylmagnésium au glyoxalate de butyle, s'opère au sein de THF avec un faible rendement (12,5 %), suivant la méthode employée par Skatteböll et Coll. ([3]) dans un cas analogue. Elle conduit à l'hydroxy-2 butène-3 oate de butyle.

Les constantes de ce produit sont les suivantes : $É_{12}$ 98-99°; n_D^{22} 1,4472; d_4^{22} 1,0246; R. M. pour $C_8H_{12}O_3$: théorique, 40,32; mesuré, 40,40; P. M. pour $C_8H_{12}O_3$: théorique, 156,0; mesuré, 154,0 (saponification).

Les bandes caractéristiques de son spectre infrarouge sont : 3 311 et 2119 cm^{-1} (—C≡CH); 1739 cm^{-1} (C=O ester); 1087 cm^{-1} (OH secondaire).

([1]) H. A. Stansbury et W. R. Proops, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 279.
([2]) R. Rambaud, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, p. 1318.
([3]) L. Skatteböll, E. R. H. Jones et M. C. Whiting, *Org. Synth.*, 39, 1959, p. 56.

(Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Laboratoire de Chimie organique IV.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des phénates alcalins sur les polyhalogéno-acroléines. Synthèses d'esters β-aldéhydiques et d'halogéno-3 coumarines.* Note de MM. **Maurice Le Corre** et **Émile Levas**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des phénates de sodium sur les acroléines $CX_2=CX—CHO$ permet de préparer avec de bons rendements les phénoxyacroléines Ar—O—CX=CX—CHO. L'étude de ces composés a permis de mettre en évidence une réaction inattendue : leur transformation, sous l'action de l'acide formique à température ordinaire, en esters β-aldéhydiques Ar—O—CO—CHX—CHO avec dégagement d'hydracide et d'oxyde de carbone. Ces esters peuvent être facilement cyclisés en halogéno-3 coumarines.

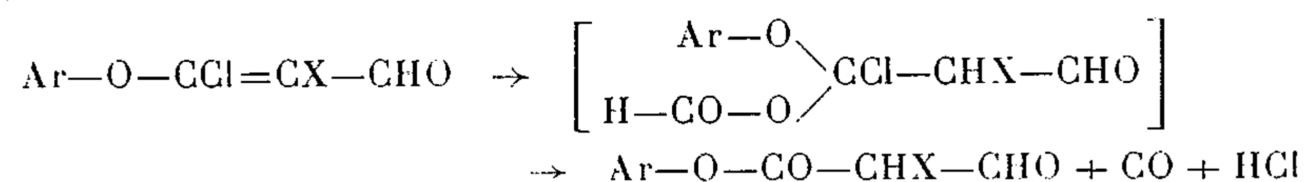
Les polyhalogénoacroléines $CCl_2=CX—CHO$ (X = H, Cl ou Br) réagissent facilement à la température ordinaire avec les solutions aqueuses de phénate de sodium. Désirant préparer des phénoxyacroléines du type Ar—O—CX=CX—CHO, nous avons pour l'instant limité notre étude à l'action d'une quantité équimoléculaire de divers phénates de sodium.

Dans le cas de la dichloroacroléine $CCl_2=CH—CHO$ et de C_6H_5ONa, on obtient bien un aldéhyde, mais malheureusement ce composé huileux est peu stable et se transforme très rapidement avec perte de HCl en une masse visqueuse et indistillable, n'ayant plus de caractère aldéhydique.

Par contre, dans le cas de $CCl_2=CCl—CHO$ et $CCl_2=CBr—CHO$, il est possible d'obtenir avec de très bons rendements (70 à 89 %) les composés attendus sous forme de solides ne se décomposant que lentement à la température ordinaire (au bout de plusieurs jours). La préparation est rapide : il suffit d'ajouter goutte à goutte la solution du phénol dans de la soude N à une suspension fortement agitée de l'aldéhyde (100 ml d'eau environ par gramme d'aldéhyde), puis de filtrer. L'analyse élémentaire, les spectres infrarouges, la détermination des masses moléculaires par oximation, l'obtention de dinitro-2.4 phénylhydrazones et l'oxydation en acides par Ag_2O confirment la formule Ar—O—CCl=CX—CHO.

L'étude de ces phénoxyacroléines a mis en évidence une propriété intéressante et inattendue : *leur facile transformation en esters β-aldéhydiques par simple dissolution à température ordinaire dans l'acide formique* (4 à 6 ml par gramme d'aldéhyde); au bout de quelques minutes, on observe une réaction légèrement exothermique avec dégagement d'un mélange gazeux qui a été analysé dans le cas de $C_6H_5—O—CCl=CCl—CHO$: il renfermait 0,77 mole de HCl, 0,78 mole de CO et 0,02 mole de CO_2 par mole d'aldéhyde. Pour obtenir l'ester, on élimine ensuite l'excès d'acide formique sous pression réduite à la température ordinaire. On peut supposer qu'il y a d'abord, comme dans le cas des éthers vinyliques simples [1], formation d'un ester

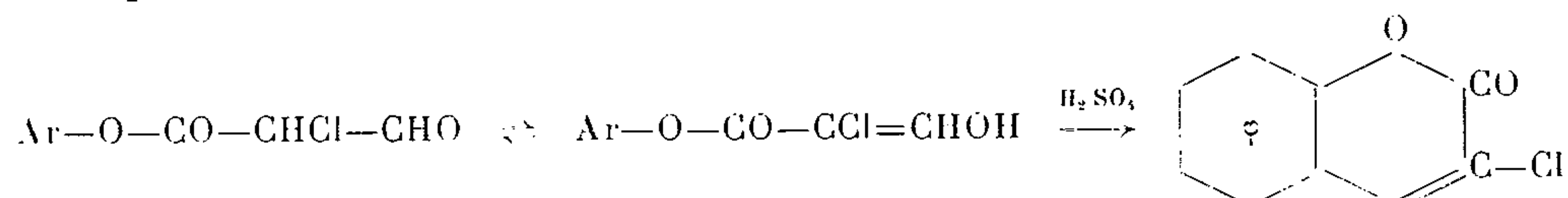
formique, rendu ici instable par la présence d'un chlore en α des fonctions éther et ester :



$$Ar—O—CCl{=}CX—CHO \rightarrow \left[\begin{array}{l} Ar—O \\ H—CO—O \end{array}\!\!>\!CCl—CHX—CHO\right] \rightarrow Ar—O—CO—CHX—CHO + CO + HCl$$

Ces esters sont des solides se décomposant lentement à froid, plus rapidement à chaud. Fortement énolisés (bande forte C=C à 1634 cm^{-1}), ils sont solubles dans la soude et donnent une coloration rose violacé avec $FeCl_3$ et un dérivé acétylé avec l'anhydride acétique en présence de pyridine.

Les phénoxyacroléines et les esters aldéhydiques halogénés ainsi préparés avec de bons rendements à partir des trihalogénoacroléines peuvent constituer le point de départ de nouvelles synthèses actuellement en cours d'études. Parmi celles-ci, nous avons déjà mis en évidence la cyclisation des esters en halogéno-3 coumarines par simple dissolution dans l'acide sulfurique concentré à 0° :



$$Ar—O—CO—CHCl—CHO \rightleftharpoons Ar—O—CO—CCl{=}CHOH \xrightarrow{H_2SO_4}$$

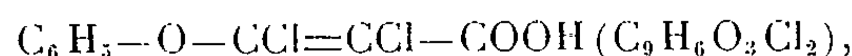
Après une heure de repos à température ordinaire, la coumarine est précipitée en versant la solution sur de la glace pilée.

Caractéristiques des produits obtenus. — Le détail de ces recherches et les analyses seront publiés dans la thèse de l'un de nous.

1° *Phénoxyacroléines* Ar—O—CCl=CX—CHO. — Elles furent recristallisées dans l'hexane ou l'acide acétique à 50 %; leurs masses moléculaires furent déterminées par oximation avec une erreur relative inférieure à 1 % (2.4-DNP : dinitro-2.4 phénylhydrazone).

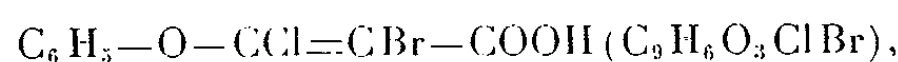
Ar.	X.		Rdt (%).	F (°C).	F (oxime).	F (2.4-DNP).
C_6H_5..............	Cl	$C_9H_6O_2Cl_2$	85	74,5- 75,5	117	201 -202
p-$C_6H_4(CH_3)$.....	Cl	$C_{10}H_8O_2Cl_2$	89	86 - 86,5	120-121	199 -199,5
p-C_6H_4Cl.........	Cl	$C_9H_5O_2Cl_3$	84	88,5- 89	137	190 -191
o-$C_6H_4(CH_3)$......	Cl	$C_{10}H_8O_2Cl_2$	70	46,5- 48,5	141	183,5-184,5
β-$C_{10}H_7$...........	Cl	$C_{13}H_8O_2Cl_2$	86	83 - 83,5	158	229,5-230,5
C_6H_5..............	Br	$C_9H_6O_2BrCl$	88	102 -103	126	204,5-205
p-$C_6H_4(CH_3)$......	Br	$C_{10}H_8O_2BrCl$	87	108 -108,5	139	202 -203

Par oxydation argentique, nous avons préparé les acides



$$C_6H_5—O—CCl{=}CCl—COOH\ (C_9H_6O_3Cl_2),$$

Rdt 67 %; F (hexane) 104-106°; P. M. trouvé 232,9, théorie 232,9 et



$$C_6H_5—O—CCl{=}CBr—COOH\ (C_9H_6O_3ClBr),$$

Rdt 23 %; F (hexane) 129-131°; P. M. trouvé 278,5, théorie 277,4.

2° *Esters* Ar—O—CO—CHX—CHO ⇌ Ar—O—CO—CX=CHOH. — A notre connaissance, aucun ester arylé de ce type n'a encore été décrit. Les esters bruts ont été obtenus avec un rendement de 95 à 99 %. Le point de fusion des esters chlorés, légèrement étalé par suite d'un début de décomposition, n'est pratiquement pas modifié par la recristallisation (points de fusion déterminés au microscope à platine chauffante). On ne peut déterminer le point de fusion, ni recristalliser les esters bromés dont la décomposition par chauffage est très rapide; leur formation a été surtout mise en évidence par la cyclisation en bromocoumarines.

Ar.	X.		Solvant de recristallisation.	F (°C).	F (dér. acétylé).
C_6H_5..........	Cl	$C_9H_7O_3Cl$	$CHCl_3$ + hexane	107-110	56,5-57
p-$C_6H_4(CH_3)$...	Cl	$C_{10}H_9O_3Cl$	$CHCl_3$ + éther de pétr.	121-124	88 -89
p-C_6H_4Cl......	Cl	$C_9H_6O_3Cl_2$	$CHCl_3$ + éther de pétr.	112-115	121 -122
o-$C_6H_4(CH_3)$...	Cl	$C_{10}H_9O_3Cl$	Hexane	80- 85	64 -65
β-$C_{10}H_7$.......	Cl	$C_{13}H_9O_3Cl$	Benzène	150-150,5	144 -145

3° *Halogéno-3 coumarines.* — Elles furent recristallisées dans l'alcool à 50 % ou l'acide acétique au demi (Rdt par rapport à la trihalogéno-acroléine de départ, les deux intermédiaires n'ayant pas été recristallisés).

		Rdt (%).	F (°C).
Chloro-3 coumarine..............	$C_9H_5O_2Cl$	51	122-123 (litt. 122-123)
Méthyl-6 chloro-3 coumarine.........	$C_{10}H_7O_2Cl$	79	121-122
Dichloro-3.6 coumarine..............	$C_{10}H_4O_2Cl_2$	8	167-169,5
Méthyl-8 chloro-3 coumarine.........	$C_{10}H_7O_2Cl$	67	123-124
Chloro-3 benzo [*f*] coumarine........	$C_{13}H_7O_2Cl$	61	169,5-170,5
Bromo-3 coumarine.................	$C_9H_5O_2Br$	32	110 (litt. 110)
Méthyl-6 bromo-3 coumarine.........	$C_{10}H_7O_2Br$	46	136-137,5

La constitution de la chlorocoumarine dérivée du β-naphtol a été établie en la transformant par action de la potasse alcoolique en acide coumarylique (acide naphto [2.1-*b*] furanne carboxylique-2), F 197-199° (litt. 192° et 194-196°) facilement décarboxylé en naphto [2.1-*b*] furanne, F 61° (litt. 61°).

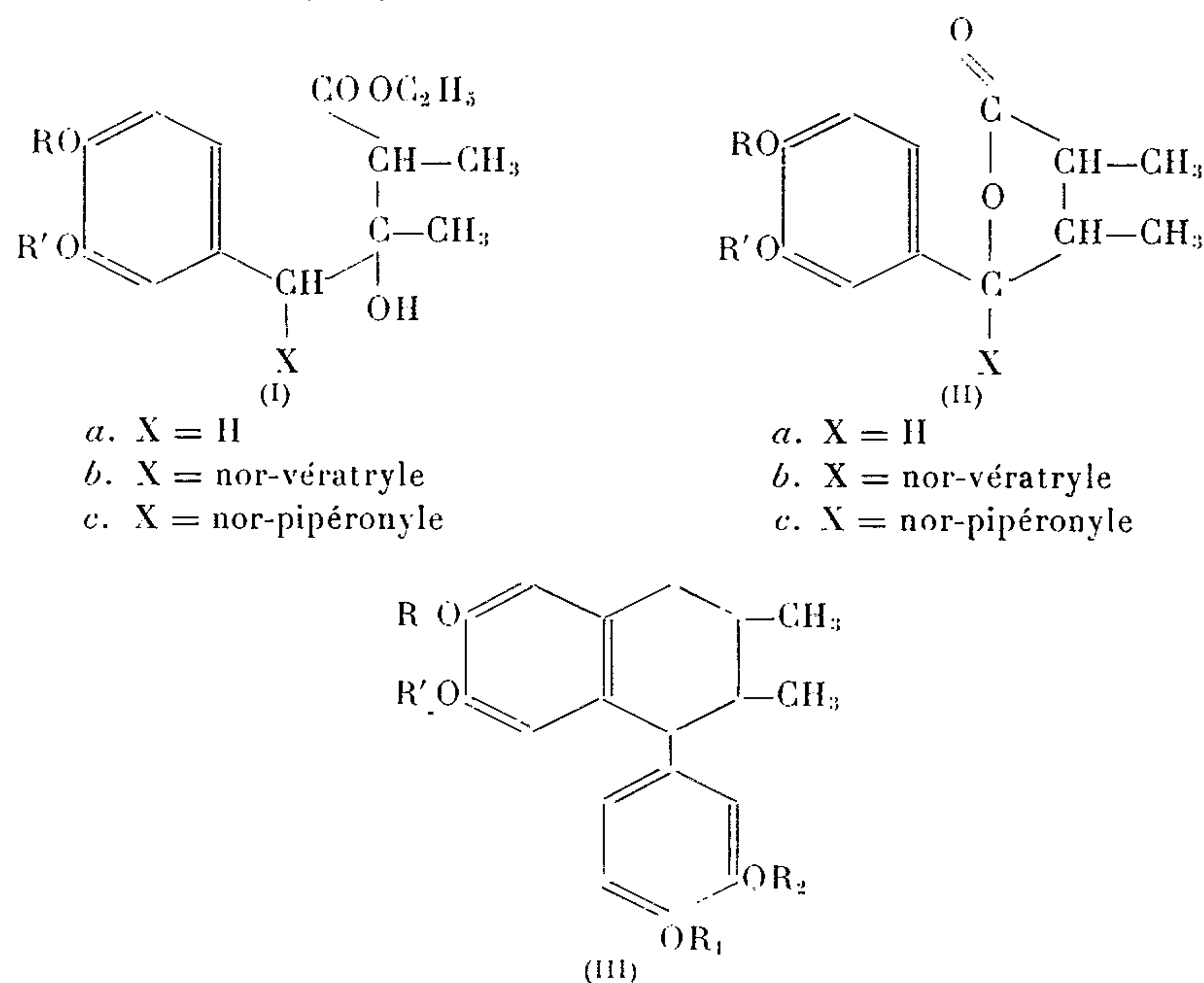
(¹) E. et M. Levas, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1443.

(*Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'utilisation de l'acide sulfo-formique comme agent de lactonisation des esters d'acide α, β-dialcoyl β-hydroxy γ-aryl butyrique.* Note (*) de M. **Samuel Adjangba**, transmise par M. Maurice Fontaine.

Un nouvel agent de cyclo-condensation spécifique des esters α, β-dialkyl β-hydroxy γ-aryl butyriques en leurs esters cycliques ou lactones correspondantes a été trouvé, qui permet la préservation du noyau nor-pipéronyle en milieu acide protonique fort.

Dans l'un de nos récents travaux [(1), (2)] nous avons été amenés à synthétiser des lactones du type (II *a*) en vue de la préparation des aryl-tétralines substitués (III).



Les intermédiaires (II *a*) ont été obtenus par lactonisation acide des esters éthyliques de l'acide α, β-diméthyl β-hydroxy γ-aryl butyrique (I *a*). Une telle cyclo-élimination intramoléculaire a été déjà observée par d'autres auteurs (3), où différents agents acides ont été utilisés, notamment l'acide sulfurique concentré, l'acide chlorhydrique concentré et l'acide formique à 80 %, etc. L'intérêt de cette Note ne réside donc pas en une découverte de la lactonisation en milieu acide des esters du type (I), mais tout simplement en une remarque sur la variation de comportement de ces esters vis-à-vis des agents de condensation acides en fonction des substituants R et R′ du noyau aryle.

C'est ainsi que Müller et Vajda ont pu préparer l'α, β-diméthyl γγ-bis-(diméthoxy-3.4 phényl) butyrolactone (II *b*) (avec $R = R' = CH_3$) par

action pendant 1 h de l'acide sulfurique concentré (0,1 g) à chaud sur l'α, β-diméthyl β-hydroxy γγ-bis-(diméthoxy-3.4 phényl) butyrate d'éthyle (I *b*) (avec $R = R' = CH_3$) (1 g) en milieu acétique glacial (5 ml). L'emploi de l'acide formique (80 %) à chaud (3 h) a également donné les mêmes résultats, tout comme l'acide chlorhydrique concentré seul à chaud (1 h) ou en présence de l'amalgame de zinc (Zn/Hg_n) dans le toluène (20 h). Ces auteurs ([3]), ainsi que nous-mêmes [([1]), ([2])], ont également synthétisé l'α, β-diméthyl γ-(diméthoxy-3.4 phényl) butyrolactone (II *a*) (avec $R = R' = CH_3$) en faisant agir l'acide sulfurique concentré chaud (50 ml) sur l'α, β-diméthyl β-hydroxy γ-(diméthoxy-3.4 phényl) butyrate d'éthyle (I *a*) (50 g) dans l'acide acétique glacial (200 ml).

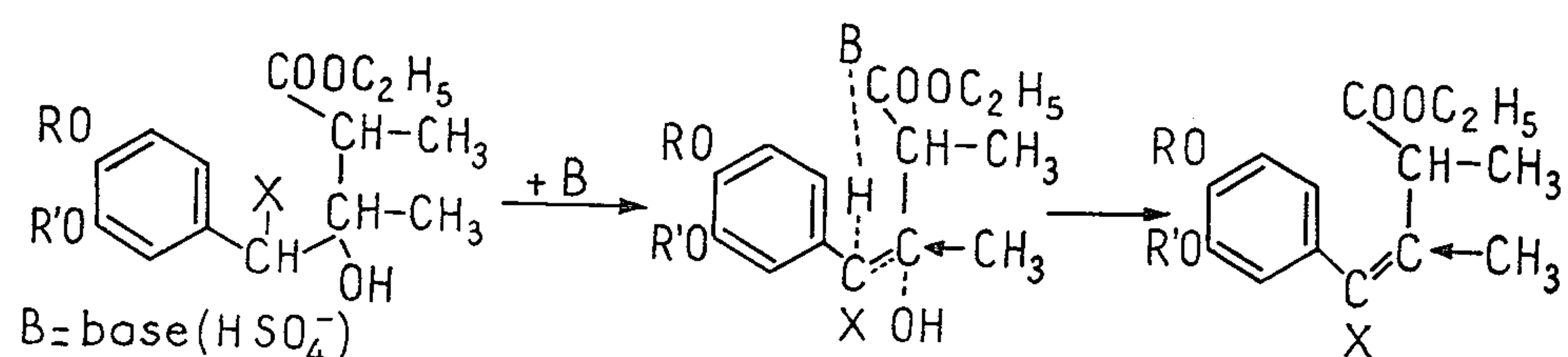
La substitution du noyau nor-pipéronyle (I *a*) (avec $RR' = CH_2$) au reste nor-vératryle (I *a*) (avec $R = R' = CH_3$) nous a permis de constater une fois encore, le comportement différent de ces deux substituants en présence des agents acides utilisés [([1]), ([2])]. Ainsi l'α, β-diméthyl β-hydroxy γ-(méthylène dioxy-3.4 phényl) butyrate d'éthyle (20 g) (I *a*) (avec $RR' = CH_2$) s'est complètement résinifié dans l'acide acétique glacial (100 ml) à froid en présence de l'acide sulfurique concentré (20 g), contrairement à ce qui a été observé pour son homologue renfermant le noyau nor-vératryle. D'autres essais analogues mais infructueux ont été enregistrés dans des conditions variables. Par exemple, l'action de 10 ml d'acide formique (80 %) chauffé au reflux pendant 3 h avec 2 g d'ester (I *a*) (avec $RR' = CH_2$), ou l'utilisation, pour 2 g du même ester (I *a* : $RR' = CH_2$) à la température ambiante pendant 24 h, de 5 ml d'anhydride acétique et d'une goutte d'acide sulfurique concentré, ou enfin le traitement pendant 90 mn de 2 g d'ester β-hydroxylé par 0,2 g d'acide sulfurique concentré dans 10 ml d'acide acétique glacial au bain-marie (60-70°C).

Nous avons néanmoins constaté que la lactone escomptée (II *a* : $RR' = CH_2$) pouvait être obtenue avec un bon rendement en traitant 1,76 g de butyrate d'éthyl β-hydroxylé correspondant par 10 ml d'acide formique à 85 % et une goutte d'acide sulfurique concentré au reflux pendant 1 h. Une telle action spécifique de l'acide formique avec une goutte d'acide sulfurique concentré sur un ester β-hydroxylé du type (I *a* : $RR' = CH_2$) n'a pas été, à notre connaissance, signalé dans la littérature. Il est vrai que, dans d'autres cas de cyclodéshydratation ([4]), l'action spécifique d'une goutte d'acide sulfurique concentré dans l'anhydride acétique a été observée. Mais le cas de l'α, β-diméthyl β-hydroxy γ-nor-pipéronyl butyrate d'éthyle (I *a* : $RR' = CH_2$) semble, à notre avis, être le premier exemple dans le domaine des lactones. Reste à vérifier cette spécificité pour le cas de l'ester disubstitué en γ, c'est-à-dire pour l'α, β-diméthyl β-hydroxy γγ-bis- (nor-pipéronyl) butyrate d'éthyle (I *c* : $RR' = CH_2$).

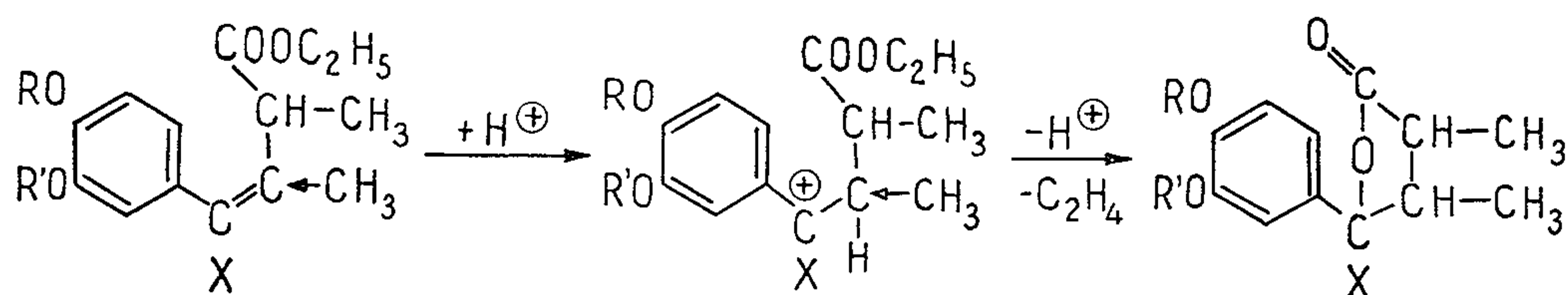
Le mécanisme mis en jeu au cours de cette lactonisation peut se concevoir par trois stades : une β-élimination E_2, type Hoffman, à état de transition

plus orienté vers la formation d'un carbanion que vers celle d'un carbocation, le résidu aryl intervenant pour stabiliser le carbanion. L'ester β-éthylénique ainsi obtenu subit une réaction d'addition électrophile avec les éléments de l'acide, en l'occurrence le proton et le bisulfate. L'ester double sulfurique et éthylique intermédiairement formé s'hydrolyse en lactone avec formation d'éthylène et régénération de l'acide sulfurique (schéma I).

a. Élimination (E_2) :



b. Addition électrophile :



(*) Séance du 29 juillet 1963.

(¹) M. S. Adjangba et Mlle D. Billet, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1970.

(²) M. S. Adjangba, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1007.

(³) A. Müller et M. Vajda, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 800.

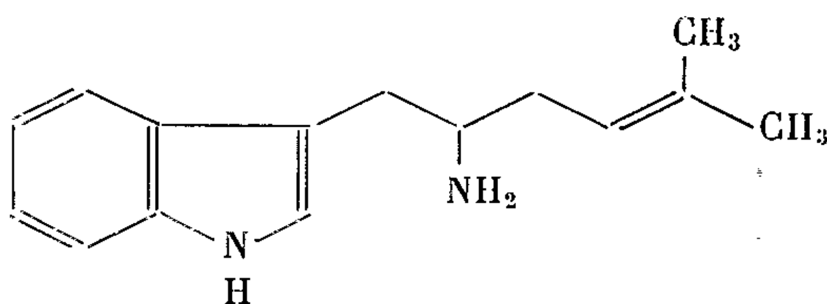
(⁴) *a*. M. S. Adjangba, D. Billet et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 132; *b*. R. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 3008; *c*. R. E. Lutz et R. T. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 1593; *d*. F. V. Bruchhausen et H. Gerhard, *Ber.*, 72, (4), 1939, p. 830.

(*Institut Suédois de Recherches du bois, Drottning Kristinas Väg* 61, *Stockholm, Suède* et *Laboratoire de Chimie du Muséum national d'Histoire naturelle,* 63, *rue de Buffon, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la synthèse d'acides aminés aliphatiques et indoliques.* Note (*) de MM. **Serge David** ([1]) et **Jean-Claude Fischer** ([1]), transmise par M. Raymond Cornubert.

Weygand et coll. ([2]) ont récemment découvert que l' « α-isoprényl-tryptamine » (I) (β-indolyl-1 amino-2 méthyl-5 hexène-4) est incorporée très efficacement dans l'alcaloïde élymoclavine par *Claviceps purpurea.* Ceci pose le problème de savoir si cet intermédiaire existe à l'état naturel, ainsi que le tryptophane correspondant. L'intérêt manifesté actuellement pour les alcoyl-tryptophanes, et en particulier la publication de la synthèse de l' « isoprényl-4 tryptophane » ([3]) nous engagent à rapporter nos efforts dans cette voie dans leur état actuel d'avancement.

La nitration de l' « isoprénylmalonate d'éthyle » (II) par le nitrate de la cyanhydrine de l'acétone, en présence d'hydrure de sodium, en application d'une méthode générale développée en ([4]) donne le *méthyl-5 nitro-2 hexen-4 oate d'éthyle* (III), ($É_{0,05}$ 68-72°; n_D^{19} 1,4528; spectre infrarouge : CO ester, 1754; C—NO_2, 1570, 1376 cm^{-1}). Par réduction catalytique de ce dérivé nitré sur nickel de Raney, à pression normale et à la température ambiante, suivie d'hydrolyse alcaline, on obtient l'amino-acide *méthyl-5 amino-2 hexen-4 oïque*, F 220°, (IV); spectre infrarouge : NH_3^+, 3107; CO_2^-, 1587 cm^{-1} présentant une série de bandes entre 2 000 et 3 000, notamment à 2 137 et 2 551 cm^{-1}, considérées comme caractéristiques des acides aminés ([5]). Une série similaire d'expériences a conduit de l' « isoamylmalonate d'éthyle » au *méthyl-5 nitro-2 hexanoate d'éthyle* (V) ($É_{0,1}$ 85-86°; n_D^{20} 1,4330; spectre infrarouge : CO ester, 1748; C—NO_2, 1563, 1366 cm^{-1}) et à l'aminoacide *méthyl-5 amino-2 hexanoïque* (VI), F 273° (eau).



(I)

(II) $(CH_3)_2C : CH—CH_2—CH(CO\,OC_2H_5)_2$

(III) $(CH_3)_2C : CH—CH_2—CH\,NO_2—CO\,OC_2H_5$

(IV) $(CH_3)_2C : CH—CH_2—CHNH_2—CO\,OH$

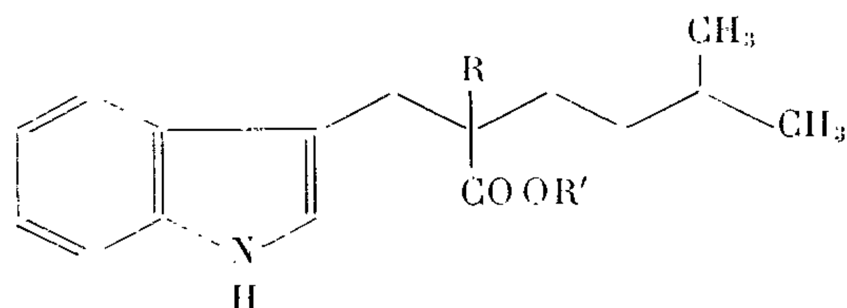
(V) $(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2—CH\,NO_2—CO\,OC_2H_5$

(VI) $(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2—CH\,NH_2—CO\,OH$

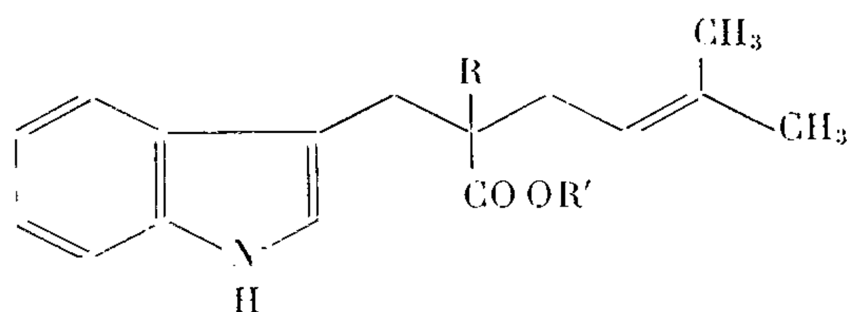
Par condensation du nitro-ester (V) avec la gramine, on obtient le *nitro-ester indolique* (VII), F 81-82° (alcool) qui est hydrogéné en solution alcoolique en présence de nickel de Raney. Une partie de l'amino-ester

brut est acétylé en *β-indolyl-1 acétamido-2 carbéthoxy-2 méthyl-5 hexane* (VIII), F 152° (méthanol-eau). L'autre est hydrolysée par la potasse alcoolique en *β-indolyl-1 amino-2 carboxy-2 méthyl-5 hexane*, « *α-isoamyl-tryptophane* » (IX), F 258-259°, (alcool à 95°). L'analyse correspond à la composition d'un monohydrate $C_{16}H_{22}N_2O_2$, H_2O. Le séchage sous vide phosphorique pendant 24 h à 110° fait perdre *deux* molécules d'eau et donne un composé F 264°.

La condensation similaire du nitro-ester éthylénique (III) donne le *β-indolyl-1 nitro-2 carbéthoxy-2 méthyl-5 hexène-4* (X), F 102-103°; spectre ultraviolet λ_{max} : 272 mμ (ε = 4600); 280 mμ (ε = 5 000); 289 mμ (ε=4300); spectre infrarouge : NH indolique, 3 333; CO (carbéthoxyle), 1727; C—NO_2, 1546, 1366 cm^{-1}. Par réduction poussée en présence de nickel de Raney, à pression et température ordinaire, suivie d'acétylation, on obtient l'ester N-acétylé précédent (VIII). Par réduction ménagée suivie d'acétylation, on obtient l'*ester acétylé non saturé* (XI), F 138°; spectre ultraviolet : λ_{max} : 221 mμ (ε = 89 000); 274,5 (ε = 10 700); 282 (ε=12000); 290 (10 700).



(VII) $R = NO_2$, $R' = C_2H_5$
(VIII) $R = NH—CO—CH_3$, $R' = CH_3$
(IX) $R = NH_2$, $R' = H$



(X) $R = NO_2$, $R' = C_2H_5$
(XI) $R = NH—CO—CH_3$, $R' = C_2H_5$
(XII) $R = NH_2$, $R' = H$

Nous n'avons pas encore pu définir des conditions parfaitement reproductibles pour l'hydrolyse alcaline. Un essai a donné un composé, F 244°, vraisemblablement l'*α-isoprényl tryptophane* (XII) dont la composition correspond à $C_{16}H_{20}N_2O_2$, H_2O. Spectre infrarouge : NH indolique, 3 333; NH_3^+, 3185; bande amino-acide (?), 2 000; —CO_2^-, 1613, 1587 cm^{-1}.

Il est tentant d'attribuer une bande fine à 3 484 cm^{-1} à la présence d'une molécule d'eau liée dans le cristal. Notre composé ne cristallise pas à partir de l'éthanol anhydre. Le spectre ultraviolet est indolique : λ_{max} : 220 mμ (ε = 62 000); 273 mμ (10 000); 280 mμ (10 500); 289 mμ (9 200).

Un travail supplémentaire sera nécessaire pour mettre au point les conditions d'hydrolyse et vérifier la persistance de la structure isoprénique à travers les transformations.

On a déterminé les spectres infrarouges sur les liquides purs ou les suspensions de cristaux dans le nujol, les spectres ultraviolets dans le méthanol à des concentrations voisines de $0,5.10^{-4}$ M. Tous les composés mentionnés ont la composition centésimale attendue, sauf spécification expresse du contraire.

(*) Séance du 12 août 1963.

(1) Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Nancy.

(2) F. WEYGAND, H. G. FLOSS et U. MOTHES, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 873.

(3) H. PLIENINGER, M. HOEBEL et V. LIEDE, *Ber.*, 96, 1963, p. 1618.

(4) W. D. EMMONS et J. FREEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4387.

(5) L. J. BELLAMY, *The infra-red spectra of complex molecules*, Methuen and Co Ltd., 2e éd., Londres, 1960.

GÉOLOGIE. — *Sur les faunes de Bivalves du Jurassique moyen et supérieur du Sahara tunisien.* Note de Mme **Suzanne Freneix** et M. **Georges Busson**, transmise par M. Robert Courrier.

Dans le cadre d'une étude du Jurassique du Sahara tunisien (G. B.), des recherches de faunes ont été entreprises systématiquement. L'étude paléontologique (S. F.) des Bivalves, abondants à tous les niveaux du Dogger supérieur et du Malm, a abouti à la découverte de nombreuses espèces nouvelles et d'associations spécifiques qui permettent des attributions d'âge plus étayées que celles antérieurement proposées.

Les études [(1) (2)], entreprises dès le début du siècle dans le Jurassique de Tatahouine ont mis en évidence l'existence de deux faunes importantes, l'une bathonienne, l'autre « ptérocérienne »; tandis que quelques indices donnaient à penser qu'on était en présence d'une série compréhensive : absence de toute lacune importante sur le terrain, présence de rares fossiles à affinités calloviennes ou séquaniennes. Pervinquière écrivait dans une de ses dernières Notes (2) « je publierai des coupes détaillées (du Jurassique de Tataouine) lorsque j'aurai pu faire une étude complète de la belle série de fossiles que j'ai recueillie; mais c'est là un travail très long qui doit être conduit de façon approfondie si l'on veut essayer de tirer des conclusions stratigraphiques de cette faune consistant presque uniquement en Lamellibranches et en Gastropodes ». Cette œuvre ne fut jamais réalisée ni par Pervinquière, ni par ses successeurs. Au contraire, sur la foi de Trigonies confondues avec *T. pullus* et pratiquement omniprésentes certains auteurs ont daté du Bathonien n'importe quelle couche et ceci jusqu'au mur du « Ptérocérien ». En 1941, Robaux et Choubert (3) avançaient certaines attributions, qu'ils auraient sans doute précisées s'ils avaient pu mener à bien la détermination complète de leurs récoltes paléontologiques.

Le problème méritait d'être repris et précisé; car cette série représente l'unique coupe continue du Jurassique marin et fossilifère sur la plateforme saharienne et, à ce titre, sa connaissance ne peut manquer de jeter une certaine lumière sur la stratigraphie des séries homologues traversées en sondages et des biseaux plus ou moins continentaux arrivant à l'affleurement aux marges sud et sud-ouest du bassin.

Géographiquement, le domaine très fossilifère s'étale sur plus de 100 km, de la latitude de Si-Mosbah (36G80 N) à celle de Bir-Oum-Souirh (35G80 N). Verticalement, les fossiles apparaissent dans les 100 derniers mètres des Gypses de la Mestaoua (4) et abondent jusqu'au mur des grès crétacés; soit au total 500 m d'épaisseur. Une trentaine de coupes ont été étudiées en distinguant dans les récoltes jusqu'à 80 niveaux différents sur 200 m d'épaisseur. Le raccord banc à banc de ces coupes a été basé non seulement

sur une cartographie de détail, mais en suivant un banc-repère d'une coupe à l'autre, chaque fois que cela s'avérait nécessaire.

Ces couches fossilifères ont livré plus de 60 espèces de Bivalves, qui n'ont été pour la plupart, ni signalées, ni décrites, à l'exception de 2 espèces : *Avicula* aff. *costata* Towns. [(5), p. 43, *pl.* III, *fig.* 11, 12] qui est un Bakevellidé juvénile (*Costigervillia* aff. *crassicostata* Mor. et Lyc.) et *Trigonia pullus* Sow. [(5), p. 4, *pl.* III, *fig.* 9] qui est une espèce nouvelle : *Trigonia laffittei* n. sp. (caractérisée par un écusson orné d'une dizaine de costules sub-horizontales, une aréa dépourvue de carène médiane, à ornementation radiale fine, une carène marginale à granulations serrées).

Les espèces ne peuvent isolément indiquer un âge précis : ce sont leurs associations et leurs variations qui suggèrent, avec la nature lithologique de la série, les coupures ci-dessous et permettent de proposer, pour chacun des ensembles lithologiques, des attributions stratigraphiques.

1° Gypses de la Mestaoua (6) [épais de 600 m, mais dont, seule, la faune des 100 derniers mètres est étudiée ici; Lias (3), puis Bajocien (4) *auctorum*] : *Costigervillia* aff. *crassicostata* Mor. et Lyc., *Protocardia* cf. *Lycetti* Rol., *Eocallista* (?) sp., *Corbula* sp. Age probable : Bathonien inf.

2° Calcaires de Krachoua [épais de 90 m, déjà daté par l'un de nous (4) du Bathonien] : *Gervillella* sp., *Isognomon* (*Mytiloperna*) *krachouaensis* n. sp., *Modiolus imbricatus* Sow., *Nanogyra nana* (Sow.), *Gryphæa* (*Africogryphæa*) *costellata* (Douv.) (n. subgen.), *Myophorella* (*Orthotrigonia*) aff. *bergeroni* (Bigot), *Eocallista* (?) sp. Age : Bathonien inf.-moyen.

3° Argiles et grès de Techout [épais de 110 m; Dogger infra-callovien *auctorum* (3)] : *Parallelodon azzouzi* n. sp., *Pteroperna* sp., *Isognomon* (*Mytiloperna*) *mytiliformis* (Schlippe), *Modiolus imbricatus* Sow., *Lopha solitaria* (Sow.) *matmatensis* n. subsp., *Liostrea hebridica* (Forbes), *Gryphæa* (*Africogryphæa*) *costellata* (Douv.), *Trigonia laffittei* n. sp., *Protocardia lehmani* n. sp., *Protocardia* cf. *sislimanensis* Flamand, *Eomiodon algeriensis* Chavan *djeffaræ* n. subsp. *Anisocardia* cf. *loweana* Mor. et Lyc., *Isocyprina* (?) *pervinquieri* n. sp. Age : Bathonien sup.-Callovien inférieur.

4° Calcaires et marnes de Beni-Oussid [épais de 65 m; Callovien et Oxfordien *auctorum* (3)] : *Parallelodon azzouzi* n. sp., *Parallelodon* (?) aff. *hirsonensis* (d'Arch.), *Eonavicula moulyi* n. sp., *Costigervillia douvillei* n. sp., *Costigervillia lemeslei* n. sp., *Costigervillia dumoni* n. sp. *Virgellia coxi* n. gen., n. sp., *Cuneigervillia quoixi* n. sp., *Isognomon* (*Mytiloperna*) *mytiliformis* (Schlippe), *Isognomon* (*Mytiloperna*) *patchamensis* Cox, *Modiolus imbricatus* Sow., *Inoperna plicata* (Sow.), *Musculus somaliensis* Cox, *Lopha solitaria* (Sow.) *matmatensis* et *subpulligera* n. subsp., *Gryphæa* (*Africogryphæa*) *costellata* (Douv.), *Liostrea hebridica* (Forbes), *Liostrea ornati* Schäfle, *Catinula sandalina* (Goldf.), *Nanogyra nana* (Sow.), *Trigonia laffittei* n. sp. et sous-espèces *derharensis* et *oussidensis* n. subsp., *Astarte* (*Nicaniella*) *burgeri* n. sp., *Astarte* (*Astarte*) *bussoni* n. sp., *Neocrassina jourdyi* n. sp., *Lucina* (*Epilucina* ?) cf. *lirata* (Phill.), *Lucina* (*Mesomiltha*) sp., *Fimbria jacqmini* n. sp., *Fimbria imbricata* (Cossm.), *Sphæriola* cf. *oolithica* Rol., *Mactromyopsis* cf. *obovata* (Laube), *Mactromya* (*Mactromyella*) sp. *Mactromya æqualis* Sow., *Protocardia lehmani* n. sp., *Protocardia grandidieri* (Newt.) *tikechkachensis* (Flamand), *Protocardia sislimanensis* Flamand, *Eomiodon algeriensis* Chavan *djeffaræ* n. subsp., *Anisocardia minima* (Sow.), *Pronoella* (*Djeffarella*) *lucasi* n. subgen., n. sp., *Isocyprina* (?) *pervinquieri* n. sp., *Eocallista krenkeli* Cox, *Ceratomyopsis striata* (d'Orb.), *Myopholas percostata* Douv., *Thracia viceliacensis* d'Orb., *Ceratomya wimmisensis* (Gillieron) *Ceratomya concentrica* Sow., *Homomya inornata* (Sow.), *Pholadomya lirata* Sow., *Pholadomya* cf. *angustata* Sow., *Pholadomya æqualis* Sow., *Arcomya schardti* de Lor., *Cuspidaria burolleti* n. sp. Age : Callovien.

5° Calcaires et marnes de Krechem-el-Miit [épais de 70 m; Séquanien, Kimeridgien *p. p. auctorum* (3)] : *Parallelodon* cf. *sublatum* (d'Orb.), *Eopecten aubryi* Douv., *Modiolus*

imbricatus Sow., *Brachidontes* (*Arcomytilus*) *laitmairensis* (de Lor.), *Musculus somaliensis* Cox, *Mytilus* (*Falcimytilus*) *jurensis* (Roem.), *Lopha solitaria* (Sow.) et sous-esp. *subpulligera* n. subsp., *Arcostrea eruca* (Defr.), *Gryphæa* cf. *diminuta* Rol., *Liostrea mairei* de Loriol, *Catinula sandalina* (Goldf.), *Catinula sorlinensis* de Loriol, *Catinula* cf. *moreana* (Buv.), *Nanogyra nana* (Sow.), *Lucina* cf. *rotundata* Roem., *Fimbria jacqmini* n. sp., *Mactromya* (*Mactromyella*) *verioti* (Buv.), *Mactromya* cf. *crassa* Agassiz, *Protocardia lehmani* n. sp., *Pseudotrapezium ortinskyi* n. sp., *Pronoella* (*Djeffarella*) *lucasi* n. sp., *Ceratomyopsis striata* (d'Orb.), *Thracia viceliacensis* d'Orb., *Ceratomya concentrica* Sow. Age : Oxfordien.

6° Calcaire de Rhoumrassène [épais de 30 m; Kimeridgien *auctorum* (3)] : *Musculus somaliensis* Cox, *Lopha solitaria* (Sow.) *subpulligera* n. susp., *Catinula* cf. *moreana* (Buv.), *Nanogyra nana* (Sow.), *Exogyra* cf. *prævirgula* Douv. et Jourdy. Age : Kimeridgien.

Les espèces connues sont à vaste répartition stratigraphique en Europe, Afrique, Russie, Asie; cependant plusieurs sont spéciales à la Méditerranée méridionale; des affinités apparaissent avec les faunes jurassiques du Sud oranais, Tripolitaine, Nord du Sinaï, Somalie Britannique, Arabie, Erythrée, Abyssinie, Somalia, Jubaland, Kenya, Madagascar, Inde (Kutch).

L'abondance des *Bakevelliidæ*, *Isognomonidæ*, *Mytilidæ*, *Ostreidæ*, *Protocardia*, *Eomiodon* indique des conditions marines littorales et lagunaires à salinité variable avec arrivées d'eau douce, les genres fouisseurs *Thracia*, *Ceratomya*, *Pholadomya*, *Arcomya* habitaient des fonds vaseux. Cette faune met en relief une permanence des conditions écologiques expliquant les cas de longévité observés pour certaines espèces, de mutations par adaptation pour d'autres.

(1) L. PERVINQUIÈRE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 12, 1912, p. 143-193.

(2) H. DOUVILLE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 8, 1908, p. 152.

(3) A. ROBAUX et G. CHOUBERT, Notice des cartes hydrogéologiques au 1/200 000 de Tunisie, feuille *Foum-Tatahouine*.

(4) G. BUSSON, *Comptes rendus*, 253, 1962, p. 3008.

(5) G. MATHIEU, *Ann. Mines et Géol. Tunisie*, n° 4, 1949.

(6) Pour les localités éponymes, se reporter aux cartes de la Tunisie au 1/200 000, feuilles *Medenine*, *Foum-Tatahouine* et *Dehibat*.

(7) A. F. DE LAPPARENT, *C. R. XIXe Congr. géol. int. Alger*, 1952, fasc. XXI; p. 129.

(*Laboratoires de Géologie et de Paléontologie du Muséum national d'Histoire naturelle.*)

BOTANIQUE. — *Croissance et trachéogenèse des premières phylles épicotylées dans la plantule de* Centaurium umbellatum *Pers.* Note (*) de Mme **Nicole Vaudois**, présentée par M. Roger Heim.

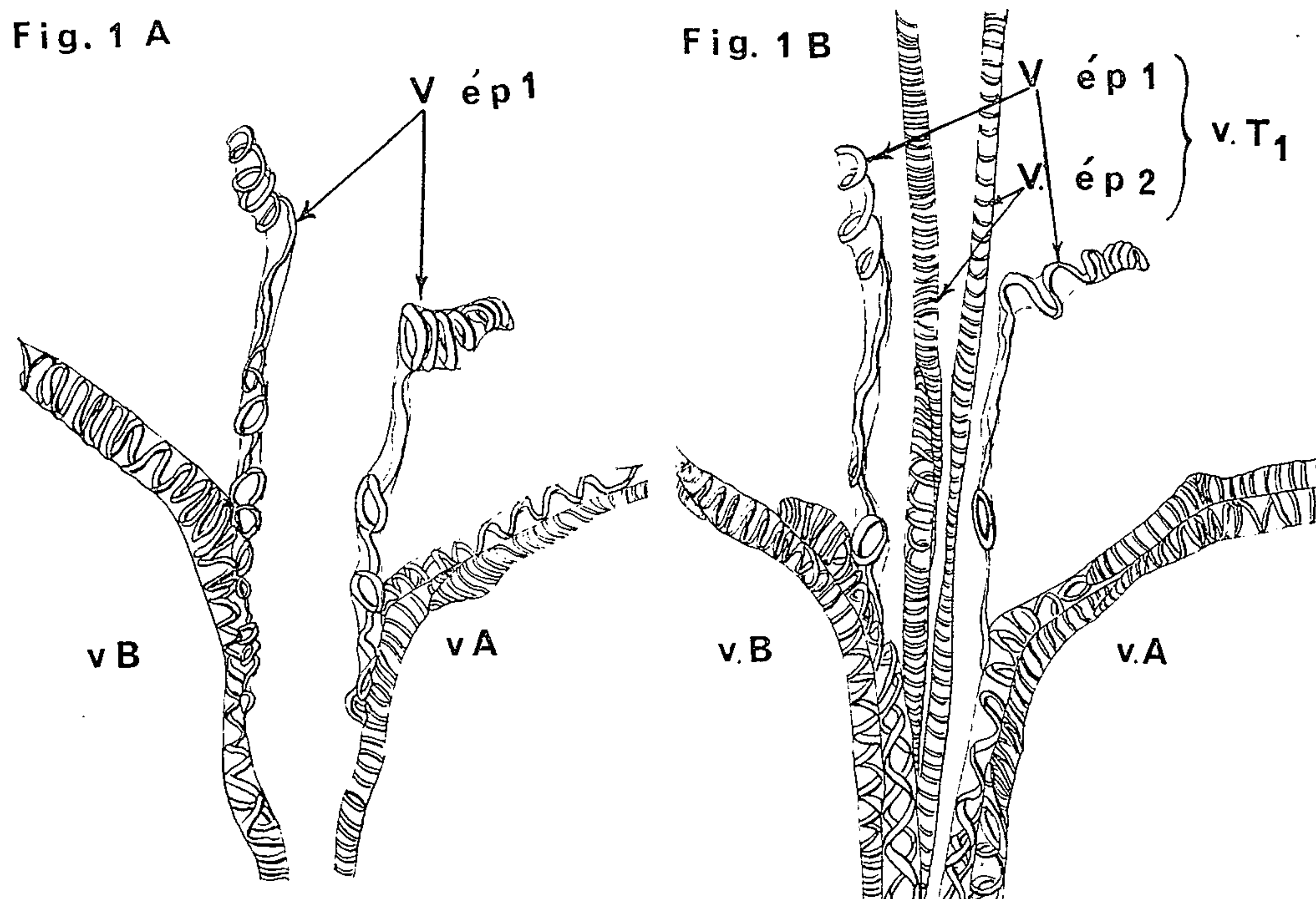
Pendant l'édification des premiers cordons vasculaires cotylédonaires et sous-cotylédonaires d'une plantule de *Centaurium umbellatum*, la gemmule est en dormance. Son réveil se traduit par un allongement brutal et la mise en place, dans le premier entre-nœud épicotylé, d'un second système vasculaire indépendant des premières trachéides qui s'y étaient établies. La trachéogenèse reste nodale et asynchrone.

Une Note récente [1] précise les modalités suivant lesquelles s'établit le tissu vasculaire des deux phylles primordiales de *Centaurium umbellatum* et montre l'amorce des trachéides épicotylées dans une gemmule en état de dormance. C'est seulement lorsque l'édification des premiers cordons est déjà très avancée que la jeune plantule aborde une seconde phase de son développement : une radicelle apparaît, et, entre les ébauches des premières feuilles F_1 et F'_1, émergent les deux paires suivantes F_2 — F'_2, F_3 — F'_3 (*fig.* 2 C); les feuilles F_1 et F'_1 passent de 200 à 800 μ; le premier entre-nœud épicotylé, jusqu'alors inappréciable, subit brusquement une intense élongation qui surélève de 330 μ le point végétatif. Ce déboîtement tardif (un mois après la germination) mais rapide (une douzaine d'heures) provoque la *désarticulation des deux trachéides courtes et trapues* (V. $ép_1$; *fig.* 1 A) qui irriguaient les ébauches foliaires F_1 et F'_1. Apparemment, ces trachéides n'ont eu qu'un rôle fugace; elles se terminent ici en coecum (*fig.* 1 B), puis se résorbent.

Dans le même temps, les phylles cotylédonaires achèvent leur vascularisation. D'abord, une seconde file de trachéides hypocotylaires (celle de B) devient continue, puis une troisième et une quatrième files s'ébauchent, en **No** et **Nh**, pour A comme pour B (qui rattrape son retard) (*fig.* 2 A). Dans les cotylédons, la trachéogenèse se poursuit par le processus des points relais, un inférieur **Ri**, un supérieur **Rs** (*fig.* 2 A pour cot. A, *fig.* 2 B pour cot. B).

Dans l'épicotyle naissant s'établit un second système xylémique, (ébauche de l'appareil vasculaire du premier entre-nœud adulte). Le cordon vasculaire de la seconde unité constitutive B est encore discontinu quand F_1, qui ne mesure alors que 115 μ, met en place ses premières trachéides, visibles seulement en lumière polarisée (*fig.* 2 B), toujours par le système des points nodaux : l'un, au tiers supérieur, est baso-limbaire **Nl**, l'autre, au tiers inférieur, est baso-pétiolaire **Np**. Ces points nodaux ont une durée appréciable (avant jonction), car F_1 s'étant accrue et sa lignification s'étant accentuée, ils deviennent décelables en lumière naturelle (*fig.* 2 C).

Vers le milieu du premier entre-nœud $\mathbf{T}_1$, naît un point nodal $\mathbf{NT}_1$. Dès lors, F_1 présente trois centres à partir desquels la trachéogenèse nodifuge va se réaliser. Un processus identique joue pour F'_1 dont la vascularisation, prédifférenciée, ne sera effective que lorsque F_1 possédera une première file continue. Nous avons vérifié que chaque unité morphologique attend ainsi que celle qui la précède ontogéniquement ait achevé l'édifi-



Les systèmes conducteurs successifs du premier entre-nœud.
A. stade acaule (23 jours);
B. stade postérieur au déboîtement (32 jours).

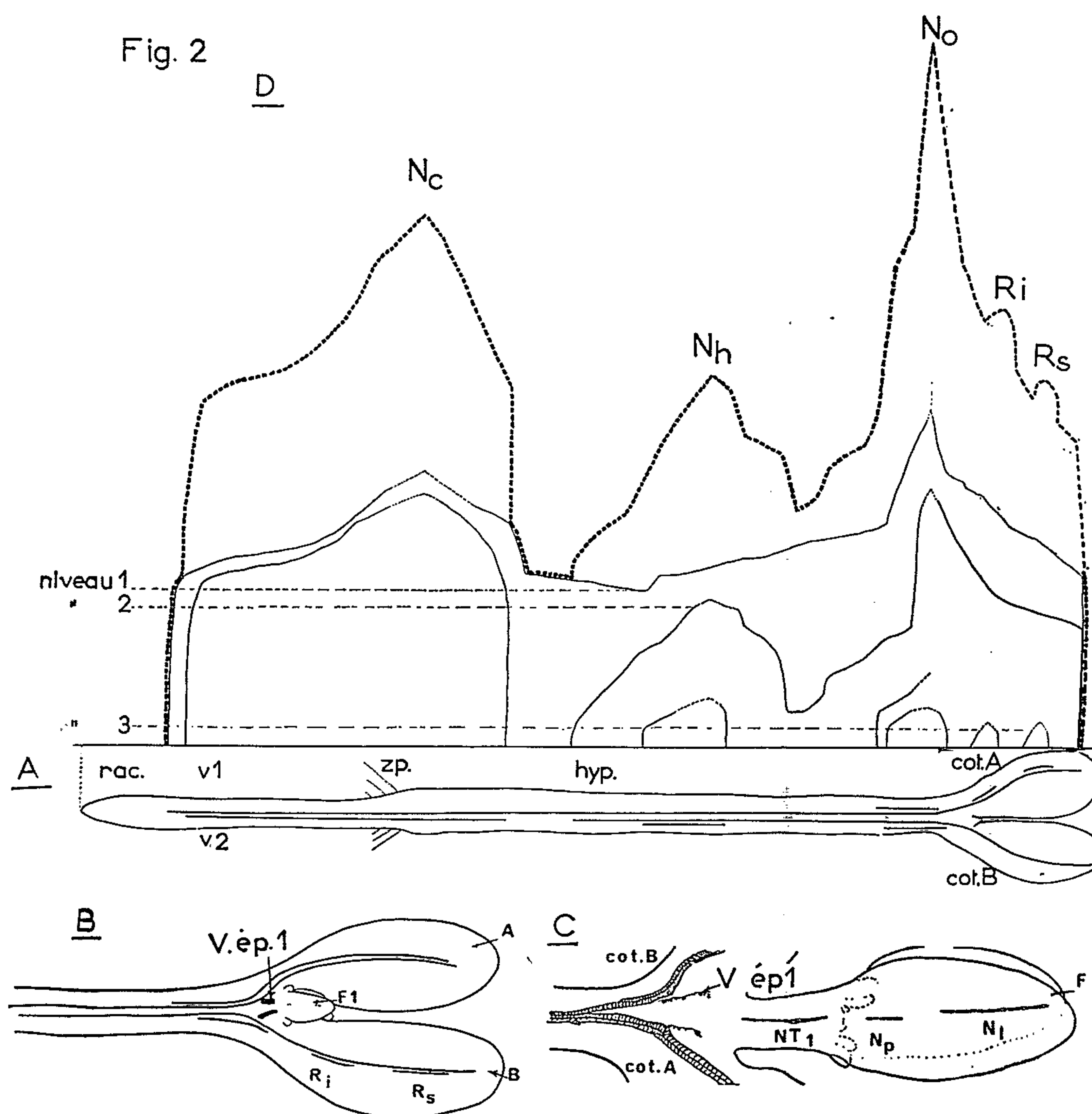
VT_1, vascularisation du premier entre-nœud jeune : V. $ép_1$, premier système épicotylé; V. $ép_2$, second système épicotylé; VA, VB, vascularisations respectives des cotylédons A et B.

cation d'une première « nervure » continue, avant de différencier son propre système trachéal ([2]); et le retard s'accentue entre les feuilles successives.

Le graphique 2 D traduit les caractéristiques des premiers stades de la trachéogenèse étudiée. Les courbes ont été établies à partir d'une centaine de plantules d'âges croissants : la longueur de chacune des files vasculaires à établissement bidirectionnel a été retenue, ainsi que la dimension de l'échantillon qui les contient; pour tenir compte de l'allongement des plantules, les valeurs obtenues sont ramenées à un type de référence de taille 100.

Une lecture horizontale donne la longueur des files de trachéides et leur position dans la plantule; une lecture verticale ascendante indique le degré de vascularisation (la lignification n'étant pas rigoureusement fonction du temps, nous n'avons pu fixer d'unité).

Les extrémités de toutes les files homologues (non figurées), dans les plantules successives, sont réunies par un même trait; ainsi, *chaque courbe élémentaire correspond à une seule file* : seule, la première, V_1, est continue à ce stade; V_2, un peu moins lignifiée, se trouve au-dessous et discontinue, la troisième file s'ébauche seulement. En totalisant les résultats (courbe en pointillés) nous traduisons aussi clairement qu'on puisse le faire les carac-



A. Schéma d'une plantule de *Centaurium umbellatum* Pers., 20 jours après la germination. Première file de trachéides encore discontinue pour B, relais cotylédonaire pour A.

B. Plantule de 23 jours (partie supérieure) : Premières files continues pour A comme pour B; relais cotylédonaire pour B; premier système épicotylaire en place.

C. Plantule de 28 jours (partie supérieure) : Différenciation du second système épicotylaire.

D. Graphique récapitulatif des premiers stades de croissance et de trachéogenèse.

Zp., zone pilifère; hyp., hypocotyle; cot. A, cotylédon A; cot. B, cotylédon B; Nc, point nodal du collet; Nh, point nodal hypocotylaire; No, point nodal cotylédonaire; Ri, relais inférieur des cotylédons; Rs, relais supérieur des cotylédons; F_1, première feuille épicotylée; NT_1, point nodal méso-caulaire de l'entre-nœud 1; Np, point nodal baso-pétiolaire; Nl, point nodal baso-limbaire; rac., racine.

téristiques de l'ontogenèse; nous retiendrons la dominance marquée du point **No**, à ces stades jeunes, le point fixe absolu du collet **Nc** n'acquérant sa suprématie que plus tard, comme l'ont déjà démontré Roland et Pujol ([3]).

(*) Séance du 5 août 1963.

([1]) N. VAUDOIS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4268.

([2]) G. BOUVRAIN, *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, 1941 (Foulon, édit.).

([3]) J. C. ROLAND et J. PUJOL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2465.

(*Laboratoire de Biologie végétale, S. P. C. N., Section* C,
Faculté des Sciences, 12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Présence de pyrène, de benzo-1.2 pyrène et de benzo-3.4 pyrène dans différentes huiles végétales.* Note (*) de MM. **Louis Jung** et **Pierre Morand**, transmise par M. Marcel Delépine.

Le pyrène, le benzo-1.2 pyrène et le benzo-3.4 pyrène ont été isolés à partir de différentes huiles végétales. Après isolement et purifications chromatographiques, ils ont été caractérisés par leur spectre de fluorescence à + 20°, par leur spectre d'absorption dans l'ultraviolet et le visible et par leur R_f chromatographique. Le benzo-3.4 pyrène a été, d'autre part, identifié par son spectre de fluorescence à — 180° et par certains dérivés d'oxydation.

En utilisant, pour différentes huiles végétales, la technique de chromatographie sur colonne d'alumine (alumine « Prolabo N » : 20 995), déjà décrite [(1), (2), (3)], l'élution à l'éther de pétrole, É 45-65°, nous donne après évaporation du solvant une fraction lipidique présentant le spectre de fluorescence du benzo-3.4 pyrène [(2), (3)]; l'élution poursuivie au moyen de benzène puis d'éther, laisse apparaître après élimination des solvants une nouvelle fraction lipidique donnant le spectre de fluorescence du pyrène (sommet vers 4 700 à 4 800 Å). Les deux fractions lipidiques précédentes sont enrichies séparément en hydrocarbures, soit par plusieurs chromatographies sur colonne d'alumine (éluant : éther de pétrole ou benzène-éther) avec une ultime chromatographie sur papier d'après la méthode de Tarbell adaptée au substrat lipidique (3), soit, après saponification des extraits lipidiques et chromatographie de l'insaponifiable séparé, sur colonne d'alumine (éluant : éther de pétrole ou benzène-éther) suivie d'une autre sur papier, toujours selon la méthode de Tarbell. Plusieurs chromatographies parallèles sur papier Whatman n° 1 sont nécessaires dans cette dernière technique, pour pouvoir isoler une quantité de substance suffisante pour réaliser le tracé des spectres de chaque hydrocarbure polycyclique (tableau I).

L'isolement du benzo-1.2 pyrène au moyen des deux techniques précédentes est assez délicat. Aussi avons-nous modifié la méthode de séparation. L'huile végétale est saponifiée, l'insaponifiable est fractionné chromatographiquement sur colonne d'alumine, du benzène contenant des proportions croissantes d'éther sert d'éluant. Les premières fractions fluorescentes d'élution sont utilisées pour une deuxième chromatographie, identique à la précédente puis à une troisième sur gel de silice, avec le benzène comme éluant. Dans les premières fractions d'élution fluorescentes, nous avons pu caractériser le benzo-1.2 pyrène et le benzo-3.4 pyrène grâce à leurs spectres (tableau II).

Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre enregistreur automatique « Lérès type T 2 D ». Les valeurs indiquées dans les tableaux I et II sont celles lues sur le spectrogramme à partir des

TABLEAU I.

Caractéristiques chromatographiques et spectrophotométriques des hydrocarbures fluorescents isolés à partir d'huiles végétales.

	R_f méthode Tarbell.	Spectre de fluorescence (en Å).	Spectre d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (en Å).
Pyrène	0,63	4 700 à 4 800	3 053-3 178-3 335
Benzo-1.2 pyrène	0,51-0,52	4 065-4 350-4 650 Épaulement : 4 965	2 890-3 158-3 305
Benzo-3.4 pyrène	0,54-0,55	3 950-4 035-4 130 4 270-4 550	2 840-2 960-3 470 3 640-3 790-3 835

TABLEAU II.

Spectres du benzo-1.2 pyrène et du benzo-3.4 pyrène isolés à partir d'huiles végétales.

	Spectre de fluorescence (en Å).	Spectre d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (en Å).
Benzo-1.2 pyrène............	4 065-4 350-4 650-4 965	2 770-2 888-3 156-3 305
Benzo-3.4 pyrène............	3 950-4 030-4 140-4 270-4 550	2 840-2 966-3 460-3 620-3 790-3 825

hydrocarbures isolés des huiles végétales, et correspondant à celles obtenues avec des substances témoins.

Pour le benzo-3.4 pyrène, nous avons essayé de confirmer sa présence dans les huiles végétales, au moyen de son spectre de fluorescence à — 180° [(4), (5)]. Ce dernier présente 39 sommets identifiés entre 4 000 et 4 600 Å pour le benzo-3.4 pyrène substance pure. L'éluat éther de pétrole, après chromatographie de l'huile de maïs sur colonne d'alumine « Prolabo n° 20.995 », présente 35 sommets sur le spectre de fluorescence

à — 180° aux mêmes longueurs d'ondes, tandis que l'huile de colza en présente 33.

De plus, pour des échantillons d'huiles végétales conservés en présence d'air et à la lumière, il nous a été possible d'isoler de très faibles quantités de benzo-3.4 pyrène-5.8 quinone et de benzo-3.4 pyrène-5.10 quinone selon une technique mise au point par Mueller et Rusch [(6), (7)].

Au cours de ces fractionnements chromatographiques nous avons pu isoler, à partir d'huiles végétales, un peroxyde du benzo-3.4 pyrène. Nous l'avons comparé au peroxyde obtenu par voie de synthèse organique, à partir du benzo-3.4 pyrène substance pure. Une étude approfondie de ce peroxyde fera l'objet d'une prochaine publication.

Nous avons pu reproduire ces caractérisations pour différentes huiles végétales, telles l'huile d'amandes douces, l'huile d'olive, l'huile d'arachide, l'huile de pépins de raisin, l'huile de maïs, l'huile de tournesol, l'huile de colza.

La présence de ces hydrocarbures polycycliques n'est pas seulement l'apanage d'huiles végétales complètes. Des acides gras purifiés, peu fluorescents sous lumière de Wood, voient leur fluorescence augmenter au cours de leur conservation. Nous avons pu isoler du benzo-3.4 pyrène et du pyrène; des traces de benzo-1.2 pyrène restent visibles. La production de ces hydrocarbures va de pair avec l'insaturation de l'acide gras Leur rôle d'antioxydant en milieu lipidique, déjà entrevu par Mueller et Rusch [(6), (7)] ne ferait que se confirmer.

(*) Séance du 12 août 1963.

(1) L. Jung et P. Morand, *Société des Experts chimistes de France*, Réunion de Marseille, 54, 1961, p. 35-55.
(2) L. Jung et P. Morand, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1489.
(3) L. Jung, *Thèse Doct. Pharm. État*, Strasbourg, 1963.
(4) E. V. Chpolskii et E. A. Girdjiiauskaite, *Optica et Spectroscopiia*, 4, 1958, p. 620.
(5) B. Muel et G. Lacroix, *Bull. Soc. Chim. France*, 1960, p. 2139-2147.
(6) G. C. Mueller et H. P. Rusch, *Cancer Res.*, 5, 1945, p. 401-404.
(7) G. C. Mueller et H. P. Rusch, *Cancer Res.*, 5, 1945, p. 480-484.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Strasbourg et Laboratoire de Biologie de la IIIe Région maritime, Toulon.*)

PHARMACOLOGIE. — *Aggravation par la thyroxine des réactions émotionelles induites par des amines sympathomimétiques et objectivées par la « toxicité de groupe »*. Note de (*) M. **Bernard Halpern**, Mme **Carola Drudi-Baracco** et Mlle **Denise Bessirard**, transmise par M. Robert Courrier.

Le prétraitement des animaux avec la thyroxine abaisse notablement le seuil de la dose de DL-amphétamine et de DL-dopa susceptible d'induire « la toxicité de groupe » (T. G.). L'effet de la thyroxine est déjà évident après trois jours de traitement. La prolongation du traitement thyroxinique aggrave encore les désordres émotionnels déclenchés par les amines sympathomimétiques chez les animaux groupés. Il est suggéré que l'action de la thyroxine est liée aux modifications du métabolisme des catécholamines cérébrales.

Dans la Note précédente ([2]), nous avons signalé que l'administration de thyroxine augmente d'une manière notable la toxicité *absolue* de certaines amines sympathomimétiques, chez la Souris. Les résultats de recherches que nous rapportons dans cette Note mettent en évidence l'effet aggravant de l'hormone thyroïdienne sur l'intensité des réactions émotionnelles, telles qu'elles s'expriment par le phénomène de « toxicité de groupe » (T. G.) induite par certaines amines sympathomimétiques [([2]), ([3])]. L'intérêt de ces recherches se trouve rehaussé par l'hypothèse récemment émise que les réactions émotionnelles de ce type seraient liées au métabolisme des catécholamines cérébrales [([4]), ([5])].

L'action de la thyroxine a été étudiée sur la « toxicité de groupe » induite par la DL-amphétamine et par la DL-β (3.4-dihydroxyphényl) alanine (dopa).

1. Méthodes expérimentales. — Toutes les expériences ont été réalisées sur des souris mâles adultes « Swiss », pesant de 18 à 23 g et provenant du même élevage. Les substances étudiées ont été dissoutes dans un soluté de NaCl isotonique et administrées par voie intrapéritonéale aux doses suivantes : thyroxine « Roche » 5 mg par kilogramme et par jour; sulfate de DL-amphétamine et DL-dopa à des doses variées, qui sont indiquées dans les tableaux I et II. Le phénomène de T. G. a été mis en évidence en plaçant les animaux par lots de 10 ou de 20 dans des bocaux en verre de 210 mm de diamètre après injection des substances étudiées [([2]), ([3])]. Le comportement des animaux a été soigneusement noté et la mortalité relevée durant les 24 h qui suivirent l'injection des substances. Toutes les expériences ont été réalisées à une température de 27°C.

2. Résultats. — A. *Effet de la thyroxine sur la « toxicité de groupe » induite par la DL-amphétamine.* — Les résultats sont consignés dans le tableau I.

L'analyse des résultats réunis dans le tableau I indique clairement que le traitement avec la thyroxine abaisse la dose seuil d'amphétamine qui induit la toxicité de groupe. En choisissant comme critère la dose qui déter-

mine chez les animaux « en groupe » une mortalité de 70 % environ, on constate que, sous l'effet de la thyroxine, cette dose se trouve ramenée de 14 mg/kg à 6 mg/kg après trois jours de traitement; une prolongation du traitement avec la thyroxine accentue encore cette différence.

TABLEAU I.

Influence de la thyroxine sur la « toxicité de groupe » de la DL-amphétamine.
(La thyroxine a été administrée à la dose quotidienne de 5 mg/kg).

Animaux témoins.			Animaux traités avec la thyroxine.			
	Mortalité.				Mortalité.	
Amphétamine (mg/kg).	N. animaux morts / N. animaux util.	% de mortalité.	Durée du traitement avec la thyroxine (jours).	Amphétamine (mg/kg).	N. animaux morts / N. animaux util.	% de mortalité.
			3	2,5	0/10	0
5	0/63	0	3	5	5/10	50
			3	8	10/60	100
			5	5	8/10	80
8	0/20	0	6	1	0/10	0
			6	2,5	4/10	40
			6	5	10/10	100
14	61/82	74,3	–	–	–	–

B. *Effet de la thyroxine sur la « toxicité de groupe » induite par la DL-dopa.*— La « toxicité de groupe » n'est pas l'attribut exclusif de l'amphétamine. Nous avons montré précédemment ([6]) que, entre autres, la DL-β (3.4-dihydroxyphényl)-alanine possède la même propriété. Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de l'hormone thyroïdienne sur la « toxicité de groupe » induite par cet aminoacide. Les résultats sont réunis dans le tableau II.

TABLEAU II.

Influence de la thyroxine sur la « toxicité de groupe » de la DL-dopa.
(La thyroxine a été administrée à la dose quotidienne de 5 mg/kg).

Animaux témoins.			Animaux traités avec la thyroxine.			
	Mortalité.				Mortalité.	
Dose de DL-dopa (mg/kg).	N. animaux morts / N. animaux util.	% de mortalité.	Durée du traitement avec la thyroxine. (jours).	Dose de DL-dopa (mg/kg).	N. animaux morts / N. animaux util.	% de mortalité.
300	0/19	0	3	100	0/20	0
400	0/20	0	3	200	6/20	30
500	15/35	42,8	3	300	14/20	70
700	57/80	71,2	3	400	18/20	90
–	–	–	5	300	18/20	90
–	–	–	8	150	17/20	85

L'effet aggravant de la thyroxine sur la « toxicité de groupe » de la DL-dopa est très similaire à celui observé avec l'amphétamine et semble être un phénomène général.

3. Discussion des résultats. — Il ressort des données rapportées ici que le traitement de l'animal avec la thyroxine abaisse le seuil de la dose de substance susceptible de déclencher les désordres graves et le plus souvent mortels qu'on observe lorsque les animaux sont mis en groupe. Pour l'une et l'autre des substances étudiées, cette dose s'abaisse à la moitié de celle qui est nécessaire pour obtenir des réactions de même intensité chez les animaux témoins. L'effet de la thyroxine est déjà évident après 2-3 jours de traitement. La prolongation du traitement accroît encore la sensibilité des animaux sympathomimétiques. Après 5 jours de traitement thyroxinique, la sensibilité des animaux à ces substances est telle que la toxicité de groupe se confond avec la toxicité absolue [*voir* (1)]. Quel peut être le mécanisme d'action de la thyroxine ?

Il existe un faisceau convergent de faits qui prouvent que les réactions émotionnelles de la « toxicité de groupe » sont liées aux altérations du métabolisme des catécholamines cérébrales [(4), (5)].

C'est dans ce sens qu'il convient d'interpréter l'action protectrice de la réserpine et de la chlorpromazine [(3), (7)]. C'est aussi l'explication plausible du renforcement de la « toxicité de groupe » exercé par les inhibiteurs de la MAO, d'ailleurs capables eux-mêmes de l'induire (4), voire d'inverser la protection conférée par la réserpine (3).

(*) Séance du 19 août 1963.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1559.

(2) M. R. A. Chance, *J. Pharmacol. exp. Therap.*, 87, 1946, p. 214.

(3) B. N. Halpern, C. Drudi-Baracco et D. Bessirard, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 769.

(4) B. N. Halpern, C. Drudi-Baracco et D. Bessirard, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1238.

(5) M. Beauvalles, B. N. Halpern et C. Drudi-Baracco, Communication présentée au IIe Congrès Internat. Pharmacol., Prague, 1963 (sous presse).

(6) B. N. Halpern, C. Drudi-Baracco et D. Bessirard, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 85.

(7) J. H. Burn et R. Hobbs, *Arch. Internat. Pharmacodyn.*, 113, 1957, p. 290.

(*Chaire de Médecine expérimentale du Collège de France.*)

PHARMACOLOGIE. — *Variation de la réversibilité de l'inhibition obtenue avec des antiacétylcholinestérasiques à fonctions ammonium quaternaires.* Note (*) de Mmes **France Tazieff-Depierre** et **Léone Martin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le terme même de « réversible » employé pour les anticholinestérasiques est très controversé ([1]). Si cette expression peut paraître inexacte, son emploi est cependant admis pour des raisons d'ordre pratique. Ce caractère n'a de valeur que dans des conditions expérimentales bien définies, aussi, avant de conclure qu'un inhibiteur est plus ou moins réversible qu'un autre, il nous a semblé utile de déterminer cette réversibilité avec différentes méthodes.

C'est ainsi que dans un travail précédent ([2]), en comparant la réversibilité de l'inhibition obtenue avec deux méthodes différentes, nous avions été amenées à émettre l'hypothèse que le complexe formé entre l'acétylcholinestérase et certains inhibiteurs à fonctions ammonium quaternaires étaient moins stables quand on utilisait des hématies hémolysées au lieu de globules intacts. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué à nouveau des expériences de dilution réalisées cette fois-ci avec des globules non hémolysés. Dans ce but, nous avons ajouté au liquide de dilution ($HNaCO_3$ à 0,025 M) employé antérieurement du NaCl à 0,015 M (isotonique aux globules rouges : 9°/oo); dans ces conditions, la suspension globulaire ne présentait aucun signe d'hémolyse avant la mise des cupules dans l'appareil de Warburg, mais nous avons constaté un certain degré d'hémolyse à la fin de l'expérience. Nous avons observé le même phénomène avec le liquide d'Augustinsson ([3]). En ajoutant de la gélatine comme le préconisent certains auteurs ([4]), nous avons obtenu une suspension qui restait stable jusqu'à la fin de l'expérience et nous avons trouvé l'effet de dilution était le même, dans ce cas-là, qu'avec des globules hémolysés. Notre hypothèse se trouvait donc infirmée.

Toutes les déterminations d'activités anticholinestérasiques ont été faites avec la méthode de Warburg-Ammon. La source d'enzyme provenait d'hématies humaines; le substrat était du bromure d'acétyl β-méthylcholine (concentration terminale, 0,03 M). Le mélange gazeux comportait 95 % de N_2 et 5 % de CO_2.

Pour essayer d'expliquer pourquoi, dans certains cas, la réversibilité est différente suivant qu'on utilise la méthode des lavages ou celle des simples dilutions, nous avons alors envisagé l'influence d'autres facteurs, tels que la température et le pH; en effet, avec la méthode des lavages, on opérait à température et atmosphère ambiantes alors qu'avec la méthode des dilutions, on expérimentait à 37° et en milieu saturé par le mélange gazeux ci-dessus. Les expériences de lavages effectuées dans ces dernières

conditions ne montrèrent pas de différences significatives d'avec les résultats obtenus antérieurement.

Il nous restait à considérer en dernier lieu la concentration de la suspension globulaire [seconde opération dans la technique des lavages ([2])] sur le phénomène de réversibilité. Dans ce travail, nous donnons les résultats obtenus avec les di-iodométhylates de : (diméthylamino-3 phénoxy)-1 (diméthylamino-3 hydroxy-5 phénoxy)-3 propane (3443 CT) et de bis-(diméthylamino-3 phénoxy)-1.3 propane (2842 CT). Pour déceler l'influence de cette concentration, nous avons comparé l'inhibition obtenue directement avec des globules au 1/90 et celle qu'on observe avec ces mêmes globules inhibés au 1/90 et ramenés ensuite au 1/9. Nous avons pu constater que ce dernier facteur jouait un rôle décisif dans la faible réversibilité de l'inhibition obtenue avec le 3443 CT par la méthode des lavages : le fait de concentrer au 1/9 la suspension globulaire inhibée au 1/90 augmente l'inhibition des cholinestérases de façon significative (tableau, B), bien que pour des concentrations égales de cet inhibiteur, l'inhibition au 1/9 soit égale ou inférieure à celle observée au 1/90 (*fig.* 1). Ce type d'expériences répété avec le 2842 CT a montré, au contraire, que la concentration de la suspension globulaire n'annule pas l'effet de dilution (*fig.* 2). Ces résultats concordent avec ceux obtenus antérieurement avec le sang complet ([3]) où, contrairement à ce qui se passe avec les inhibiteurs peu réversibles tel que le 3443 CT, la séparation des globules du plasma entraîne un effet propre de lavage.

	Concentration de l'inhibiteur dans le mélange enzyme inhibiteur initial (globules au 1/90).	% d'inhibition. Concentration globulaire terminale après addition du substrat. Témoins : 1/98. A.	Lavages : 1/10. B.	Hématies au 1/90 inhibées avec les liquides provenant du lavage des préparations inhibées (B). C.
3443 CT	3.10^{-9}	62	78	54
	2.10^{-9}	57	68	38
	1.10^{-9}	47	68	30
	8.10^{-10}	40	–	10
	5.10^{-10}	29	67	0
2842 CT	2.10^{-6}	62		52
	1.10^{-6}	33	37	32
	5.10^{-7}	24	31	25
	1.10^{-7}	1	3	

Chaque nombre représente la moyenne de, au moins, deux expériences comportant chacune deux déterminations en duplicata.

Les inhibitions correspondent aux lectures effectuées 13 mn après l'addition du substrat (de la 3e à la 13e minute).

La déduction logique de ces résultats est que, dans le cas du 3443 CT, l'inhibiteur dissocié de l'enzyme sous l'effet de la dilution se fixe à nouveau (durant la centrifugation) sur les hématies concentrées en culot dans le

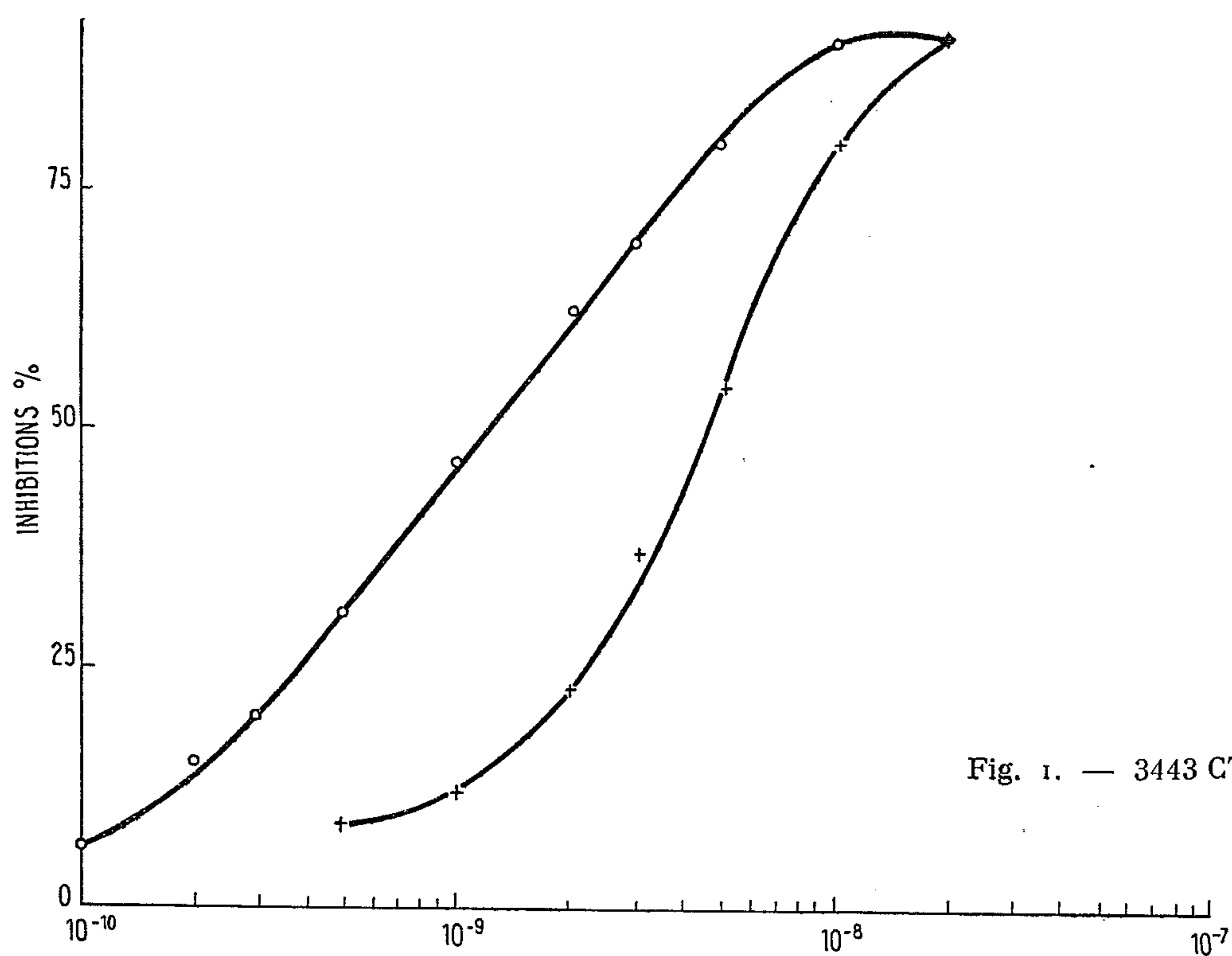


Fig. 1. — 3443 CT.

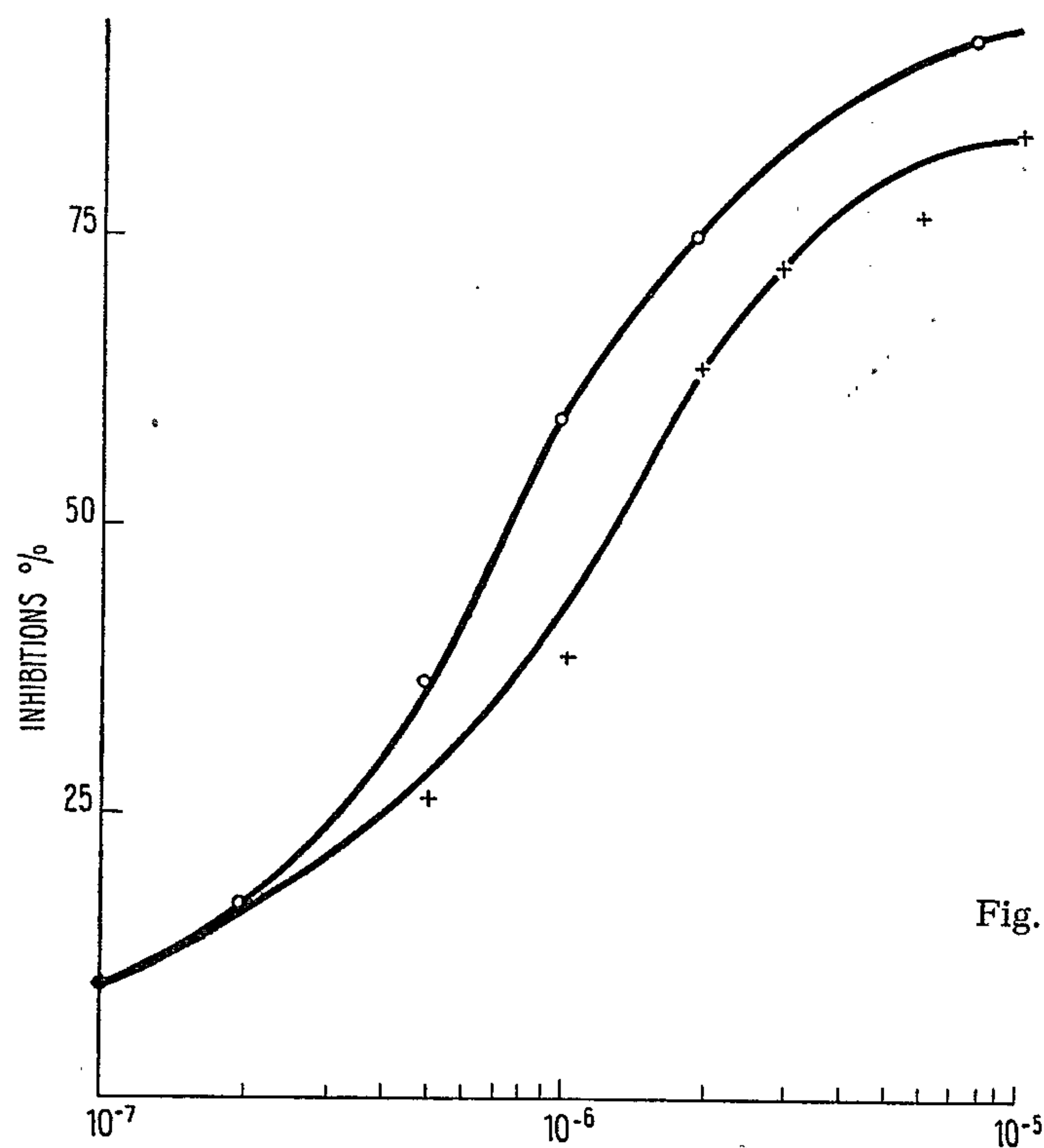


Fig. 2. — 2842 CT.

CT, initiales du Service de Chimie Thérapeutique de l'Institut Pasteur.
Dilutions terminales des hématies : O, 1/90; + 1/9.
Inhibitions déterminées entre les 3e et 13e minutes après l'addition du substrat.

tube à centrifuger. Si cette hypothèse est exacte, pour des inhibitions équivalentes, le liquide de lavage doit entraîner proportionnellement moins d'inhibiteur dans le cas du 3443 CT que dans celui du 2842 CT. Nous avons pu le démontrer en prélevant ce liquide et en déterminant son pouvoir inhibiteur vis-à-vis d'une suspension globulaire (tableau, C).

En résumé, si ces observations ne nous permettent pas de tirer des conclusions sur les causes de la réversibilité plus ou moins grande de tel ou tel inhibiteur, elles nous montrent que la réversibilité de l'inhibition obtenue avec certains anticholinestérasiques à fonctions ammonium quaternaires varie sous l'influence de facteurs bien déterminés.

(*) Séance du 12 août 1963.

(1) I. B. WILSON, *Ciba Foundation Symposium on enzymes and drug action*, 1962, p. 4.
(2) F. G. TAZIEFF et L. MARTIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3594.
(3) K. B. AUGUSTINSSON, *Acta physiol. scand.*, 15, 1948, p. 57.
(4) I. B. WILSON et F. BERGMANN, *J. Biol. Chem.*, 185, 1950, p. 479.
(5) F. G. TAZIEFF et L. MARTIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 627.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie Thérapeutique.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Constatations faites sur des animaux, en particulier des bovins, présentant des arrêts de gestation.* Note de M. **Paul Giroud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des réactions sérologiques ont été constatées chez des bovins ayant avorté; elles se rapportent à l'antigène *R. burneti* ou à un antigène néorickettsien. Des isolements ont été faits; les inoculations des agents isolés ont provoqué l'avortement chez des lapines pleines. La chimiothérapie à large spectre a pu mettre un terme à certaines stérilités.

Nos premières constatations concernant les avortements des bovins remontent à 1955 [1]. Au cours d'une enquête pour la mise en évidence des infections à *R. burneti*, nous avions avec F. Roger et N. Dumas en même temps examiné en fixation du complément ces sérums vis-à-vis d'un antigène de psittacose de perroquet et d'un antigène néorickettsien isolé de l'Homme, mais ce n'est qu'à partir de 1956 que nous avons remplacé ces antigènes par une souche provenant de l'estomac d'un agneau nouveau-né et qui venait de mourir dans un troupeau où il y avait eu des avortements. Il s'agit d'une souche néorickettsienne de l'avortement des ovins, donc elle aussi du groupe psittacose. Ces examens s'étalent sur des années; nous ne tiendrons compte que de ceux faits de mai 1961 à octobre 1962 pour lesquels un taux minimal de 1 : 40 a été requis.

Pendant cette période, 274 sérums de vaches avortées ont été ainsi examinés : 85 réagissent sur la fièvre Q, 62 sur la souche néorickettsienne Q 18, dont 22 sont positifs sur les deux souches.

Ces sérums venaient de diverses régions de France : Allier, Basses-Pyrénées, Cher, Côte-d'Or, Creuse, Finistère, Moselle, Saône-et-Loire, Sarthe, Vienne, Yonne.

A côté de ces résultats concernant la France, nous en avons d'autres d'Italie (région de Pise). Notre confrère italien Aldo Ceccarelli nous a envoyé à plusieurs reprises des lots de sérums de bovidés venant d'avorter et négatifs sur les brucelles et les leptospires. Dans un dernier lot, où nous n'avons tenu compte que du taux de 1 : 40, sur 59 sérums, 8 réagissent sur *R. burneti*, 9 sur la souche néorickettsienne Q 18, 6 sur la souche de psittacose vraie. Sur deux sérums positifs sur *R. burneti*, un réagit aussi sur la souche Q 18 et l'autre sur la souche T 13 de psittacose vraie. Quatre sérums réagissent en même temps sur la souche Q 18 et sur la psittacose.

Ces faits ne sont pas étonnants. La souche néorickettsienne Q 18 peut être plus sensible pour un sérum de bovin qu'une souche de perroquet.

D'autre part, *R. burneti* et les antigènes néorickettsiens d'avortement des ovins peuvent être des compagnons. Nous avons déjà vu qu'ils pouvaient l'être chez l'Homme, observation d'un boucher suivi par R. Moreau et qui, faisant une fièvre pseudo-ondulante, réagit en même temps à des taux

élevés sur *R. burneti* et sur la psittacose. Malheureusement à ce moment-là, nous n'utilisions pas encore la souche néorickettsienne Q 18, mais nous avons eu depuis de nombreuses réactions parallèles, associées chez l'Homme au cours de différents syndromes pouvant s'accompagner de lésions vasculaires ou oculaires.

Voici maintenant quelques essais d'isolement et leurs résultats. Sur les frottis de cotylédons d'une vache qui venait d'avorter à 5 mois, on met en évidence des corps punctiformes colorés en rouge au Macchiavello et ayant la même morphologie que la psittacose. Quatre passages successifs furent faits (souche Q 20).

D'autre part, une souche isolée du poumon d'un veau nouveau-né, cultivée sur le poumon de souris et inoculée dans la peau de lapines pleines a permis de provoquer des lésions cutanées importantes. Chez ces lapines, au 8e jour de leur gestation, on a une fois la disparition totale des embryons, une fois la mort de deux embryons de la portée et deux fois une évolution normale de la portée, les embryons pesant en moyenne 23 g dans une portée et 26 dans l'autre. Il s'agit de résultats analogues à ceux que nous avons déjà rapportés avec A. Giroud (2) au cours de maladies inapparentes chez la Ratte provoquées par l'inoculation d'une souche de psittacose vraie ou d'une souche néorickettsienne isolée chez l'Homme au cours d'un syndrome grave. Mais dans le protocole actuel nous avons utilisé la lapine.

Le même passage de cette souche pulmonaire provoque chez le cobaye par inoculation péritonéale une hyperthermie à 41° et la mort au 6e jour en hypothermie avec une perte de poids de 150 g. Dans l'exsudat péritonéal abondant, on met en évidence des éléments arrondis de 1 à 2 μ ou des amas de corps punctiformes colorés en rouge de 300 mμ analogues aux éléments classiques de la psittacose.

Cette même culture pulmonaire inoculée dans la peau d'un autre lapin provoque des nodules cutanés et la paralysie du train postérieur à partir du 15e jour. Son sérum est positif jusqu'au 1 : 80 sur la souche néorickettsienne Q 18.

Mlle le Professeur Gauthier-Villars a bien voulu examiner les coupes de divers organes. La substance nerveuse semble intacte, mais les vaisseaux des méninges sont très dilatés. Par contre, dans le rein, on met en évidence une glomérulonéphrite très importante. Ces agents en effet comme nous l'avons vu au point de vue clinique et au point de vue expérimental provoquent des lésions rénales transitoires (3).

D'autre part, un cobaye, inoculé directement avec le poumon de ce veau contrôle ces réactions puisque l'injection de cet antigène provoque des anticorps vis-à-vis de la souche Q 18 à des taux élevés.

Enfin, chez une vache de 3 ans ayant avorté à 2 mois, un prélèvement fait au spéculum met en évidence dans l'exsudat au niveau du col des corps punctiformes très nets, en petits tas, comparables à ceux qu'on met en évidence au cours de l'avortement des ovins.

Nos essais prophylactiques sont peu nombreux. En Meurthe-et-Moselle, sur 26 animaux de laiterie non fécondables répondant sur la souche néo-rickettsienne Q 18 comme l'a vu le Docteur Foliguet de Nancy un essai thérapeutique avec 4 g de terramycine par vache a permis des fécondations normales. Nous avons été amené à voir des utérus de certains de ces bovins sacrifiés ainsi que des parenchymes pulmonaires pour juger de la conduite à suivre. Chez les animaux sacrifiés on constatait au niveau de la muqueuse un muco-pus brunâtre où nous n'avons rien pu mettre en évidence. Par contre, à la surface du parenchyme pulmonaire, on voyait des plages rouges violacées de 4 à 5 cm de diamètre. A la coupe un muco-pus crémeux assez abondant dans les alvéoles pulmonaires. Dans ces frottis, on mettait en évidence des éléments en points comme dans la psittacose.

D'autre part, nous avons grâce à notre Collègue Escurat, mais seulement dans deux écuries, fait un essai prophylactique avec un vaccin anti-*R. burneti* et anti-néorickettsien. A la suite de cette intervention il n'y eut plus d'avortement. Mais pour qu'un tel essai ait une valeur, il faudrait qu'il soit réalisé sur un nombre important d'animaux comme celui que nous avons pu faire avec le Docteur Vétérinaire Moraillon pour les ovins et qui porte au moins sur 10 000 animaux.

(1) P. GIROUD, P. GIBERT et F. ROGER, *Bull. Acad. Véter.*, 28, 1955, p. 447.
(2) P. GIROUD, A. GIROUD et M. MARTINET, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 49, 1956, p. 15.
(3) P. GIROUD et P. GAUTHIER-VILLARS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1976.

CANCÉROLOGIE. — *Modifications ultrastructurales observées dans les noyaux de cellules néoplasiques humaines d'une variété de cancers primitifs du poumon.* Note (*) de M. **Pierre Stoebner**, Mlle **Yvette Cussac** et M. **Aimé Porte**, transmise par M. Robert Courrier.

Nous avons observé dans plusieurs cas de cancers primitifs du poumon appartenant à la même variété histopathologique (épithélioma cylindrique atypique à évolution épidermoïde) des modifications nucléaires particulières.

De nombreux noyaux renferment une ou plusieurs vacuoles claires délimitées par une simple membrane, qui proviennent d'invaginations tubulaires secondairement dilatées de la paroi interne de la citerne périnucléaire. Ces cavités contiennent des corps denses de structure finement granulaire, dont certains sont reliés à la paroi (*fig.* 1 à 7). Ces corps denses se forment par hernie de la substance nucléaire refoulant la membrane. Les bourgeons produits se pédiculisent et se détachent dans la cavité où ils peuvent s'entasser. Leur osmiophilie résulte d'une condensation de la chromatine à leur niveau. Des corps plus homogènes et moins denses se forment par protrusion de secteurs nucléaires pauvres en chromatine.

Des bourgeons peuvent s'observer à la périphérie du noyau. Certains se forment dans un espace périnucléaire dilaté (*fig.* 8); d'autres refoulent les deux feuillets de la citerne périnucléaire (*fig.* 9).

Ces phénomènes coïncident généralement avec d'importantes modifications chromatiniennes et nucléolaires. La chromatine, répartie en traînées irrégulières dans le champ nucléaire (*fig.* 10 et 11), est plus condensée au contact de la paroi du noyau et des invaginations cavitaires. Dans les zones pâles, entre les traînées denses, on trouve de petites mottes osmiophiles qui apparaissent d'autant plus nombreuses que la chromatine est plus raréfiée. Des secteurs amorphes et faiblement denses de nucléoplasme dépourvu de toute structure reconnaissable s'observent au voisinage des nucléoles et des cavités intranucléaires; ils sont à l'origine de gros bourgeons intracavitaires. Fréquemment le matériel nucléolaire se fragmente, s'homogénéise ou s'agglutine en mottes grossières.

Un phénomène analogue à celui décrit au niveau des invaginations de la citerne périnucléaire se retrouve dans le cytoplasme au niveau d'éléments dilatés du système réticulaire cytoplasmique, dans lesquels se pédiculisent des bourgeons hyaloplasmiques plus ou moins denses. Les citernes dilatées du réticulum sont souvent en continuité avec l'espace périnucléaire.

Des corps osmiophiles se forment en dehors des cavités réticulaires par agglomération et enroulement de structures vésiculaires et tubulaires provenant d'une fragmentation du réticulum. A côté des corps multi-

membranaires complexes ainsi formés, on peut observer des granules à cœur clair ou dense entouré d'une ou plusieurs membranes. Des granules isolés de ce type se rencontrent à proximité du noyau.

Discussion. — 1. Les lésions nucléaires associent des modifications chromatiniennes complexes à un comportement particulier de la citerne périnucléaire. Des anomalies s'observent également dans le cytoplasme, concernant les relations entre hyaloplasme et éléments réticulaires.

2. Certaines de nos images suggèrent un processus d'élaboration de matériel viral. Les bourgeons nucléaires ou hyaloplasmiques pourraient représenter des ébauches de corpuscules viraux. Nous n'avons cependant pas rencontré de corps présentant une structure et un arrangement caractéristiques de particules virales.

3. Nous n'avons pas retrouvé jusqu'à présent de tels aspects dans les autres variétés de cancers du poumon chez l'Homme.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(*Institut d'Anatomie pathologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Divers aspects vacuolaires, avec ou sans bourgeonnement des parois, dans un noyau (G × 20 000).

Fig. 2. — Vacuoles intranucléaires. Petits bourgeons denses dans une cavité (*à droite*) Zones de nucléoplasme amorphe faisant hernie dans une cavité (*à gauche*) (G × 12 500).

Fig. 3. — Détail de la figure 1. Structure granulaire de certains bourgeons (G × 18 000).

Fig. 4. — Bourgeons denses intracavitaires. Modifications plus complexes dans la partie droite de l'image (peut-être désintégration d'une cavité à parois bourgeonnantes, etc.) (G × 8 500).

Fig. 5. — Bourgeons présentant une densification granulaire (G × 24 000).

Fig. 6. — Bourgeonnement de corpuscules dont certains paraissent ébaucher une structure interne (G × 11000).

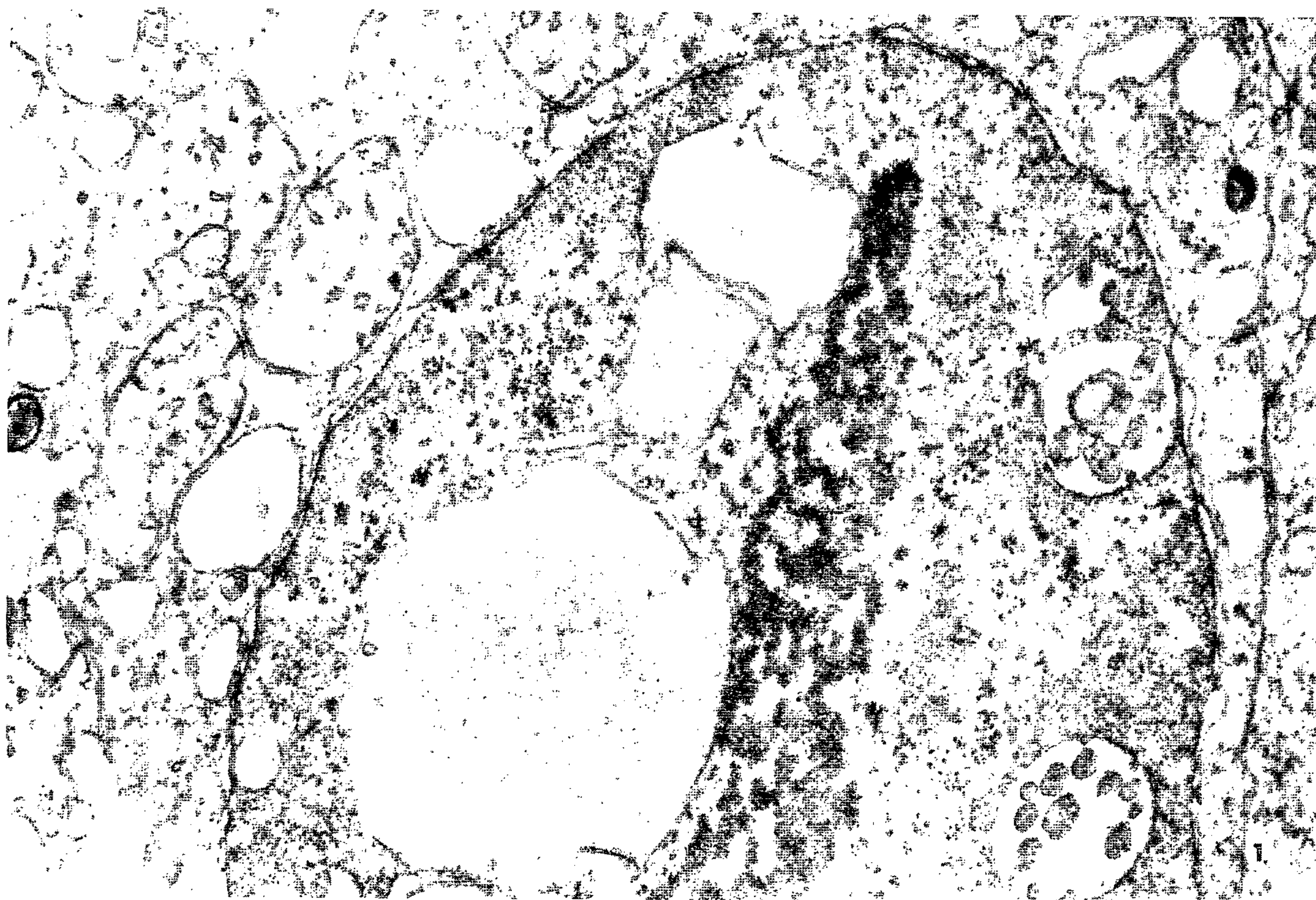
Fig. 7. — Cavité intranucléaire avec bourgeon (*en haut*); *en bas*, fine évagination nucléaire dans le cytoplasme; légère dilatation, à ce niveau, de l'espace périnucléaire (G × 21 500).

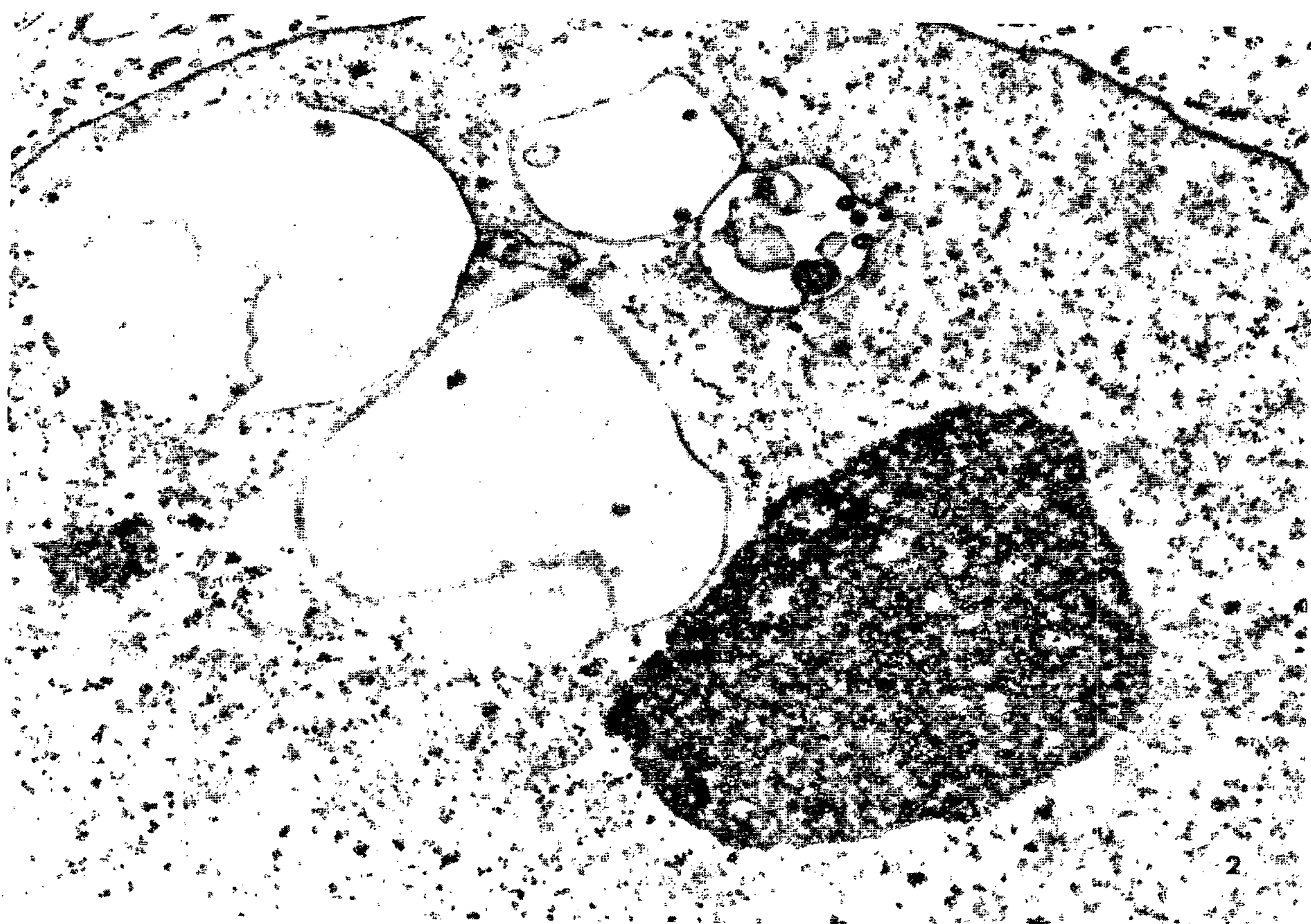
Fig. 8. — Dilatation localisée de la citerne périnucléaire; évaginations nucléaires et hyaloplasmiques (G × 7 000).

Fig. 9. — Bourgeons nucléaires périphériques refoulant les deux feuillets de la citerne périnucléaire (G × 14 000).

Fig. 10. — Modifications chromatiniennes (*voir* texte) (G × 14 000).

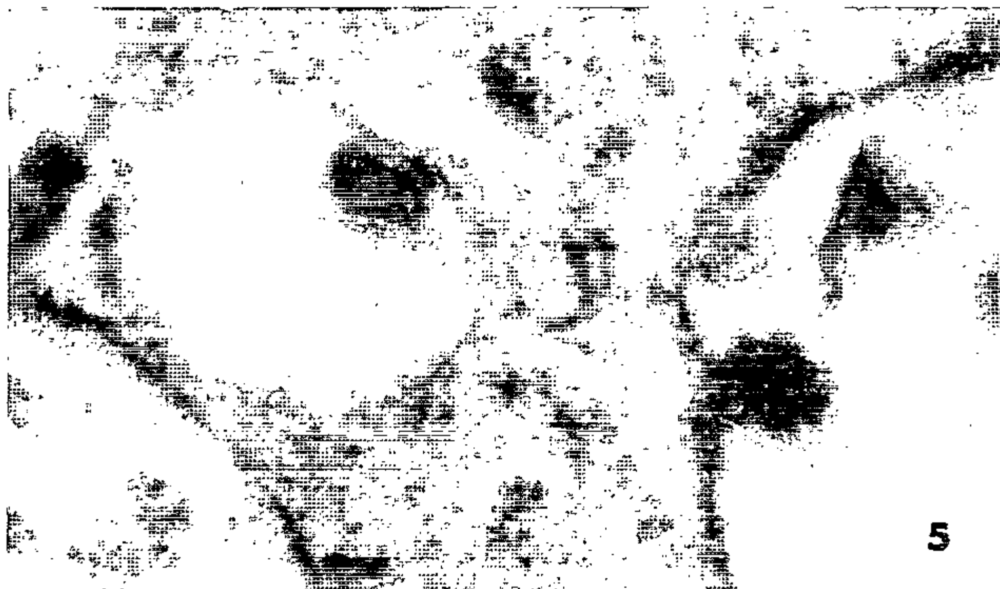
Fig. 11. — Modifications chromatiniennes. Les flèches indiquent deux particules à cœur clair, d'un type très fréquemment rencontré (G × 11 000).



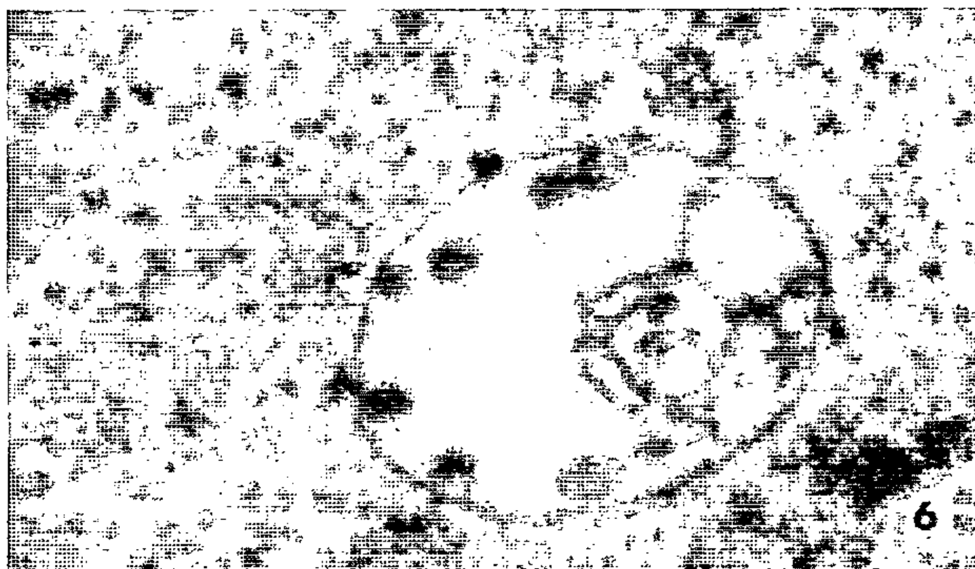



3

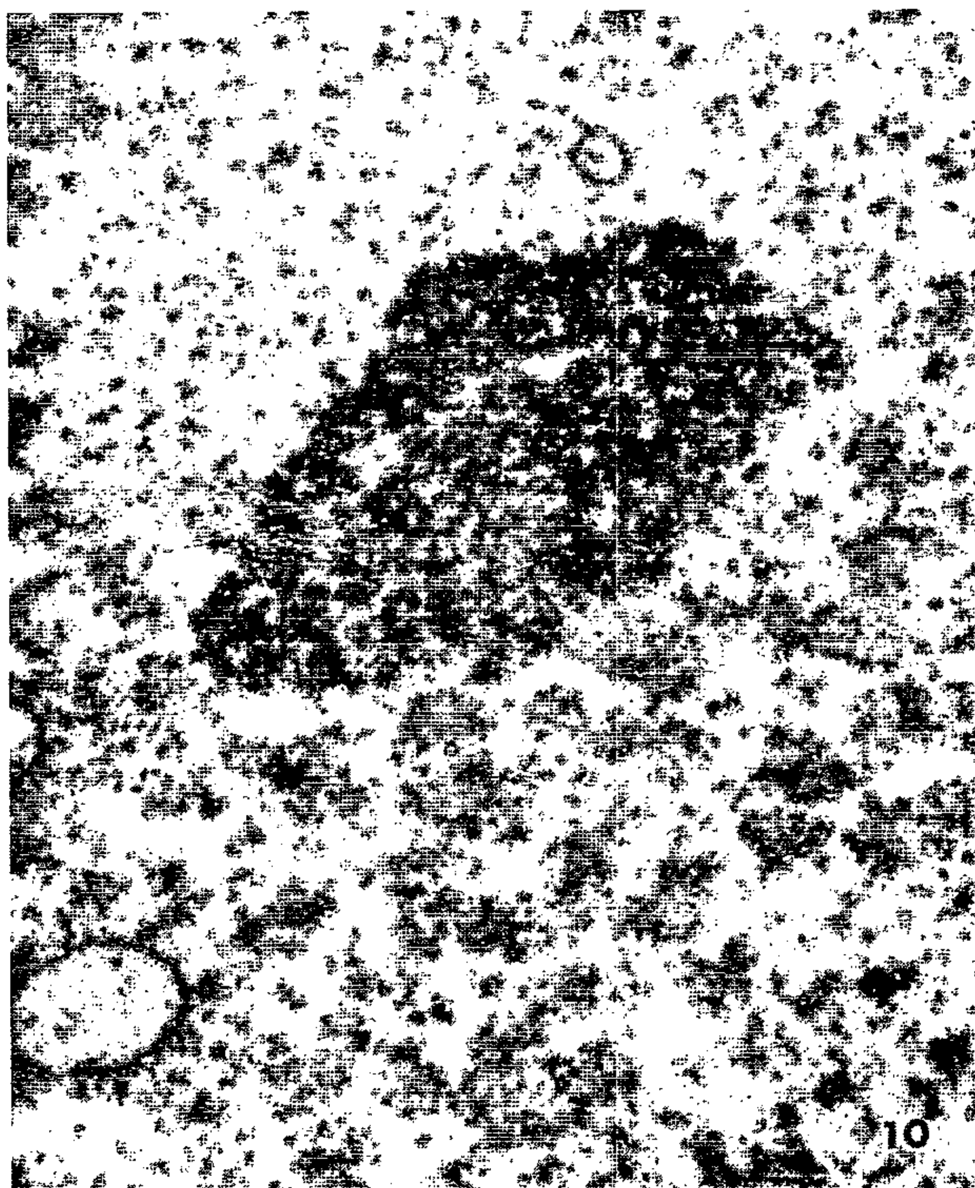

4

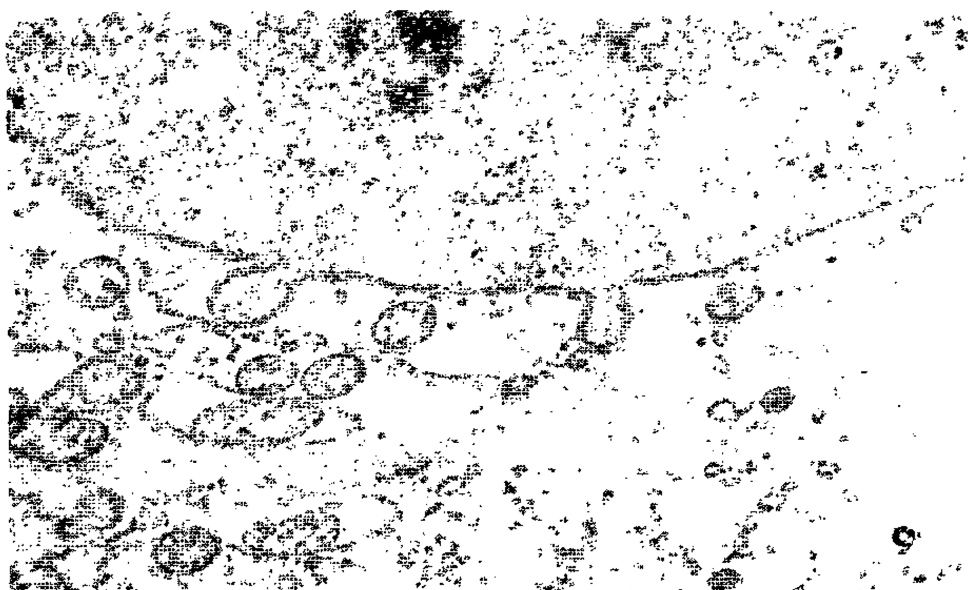

5

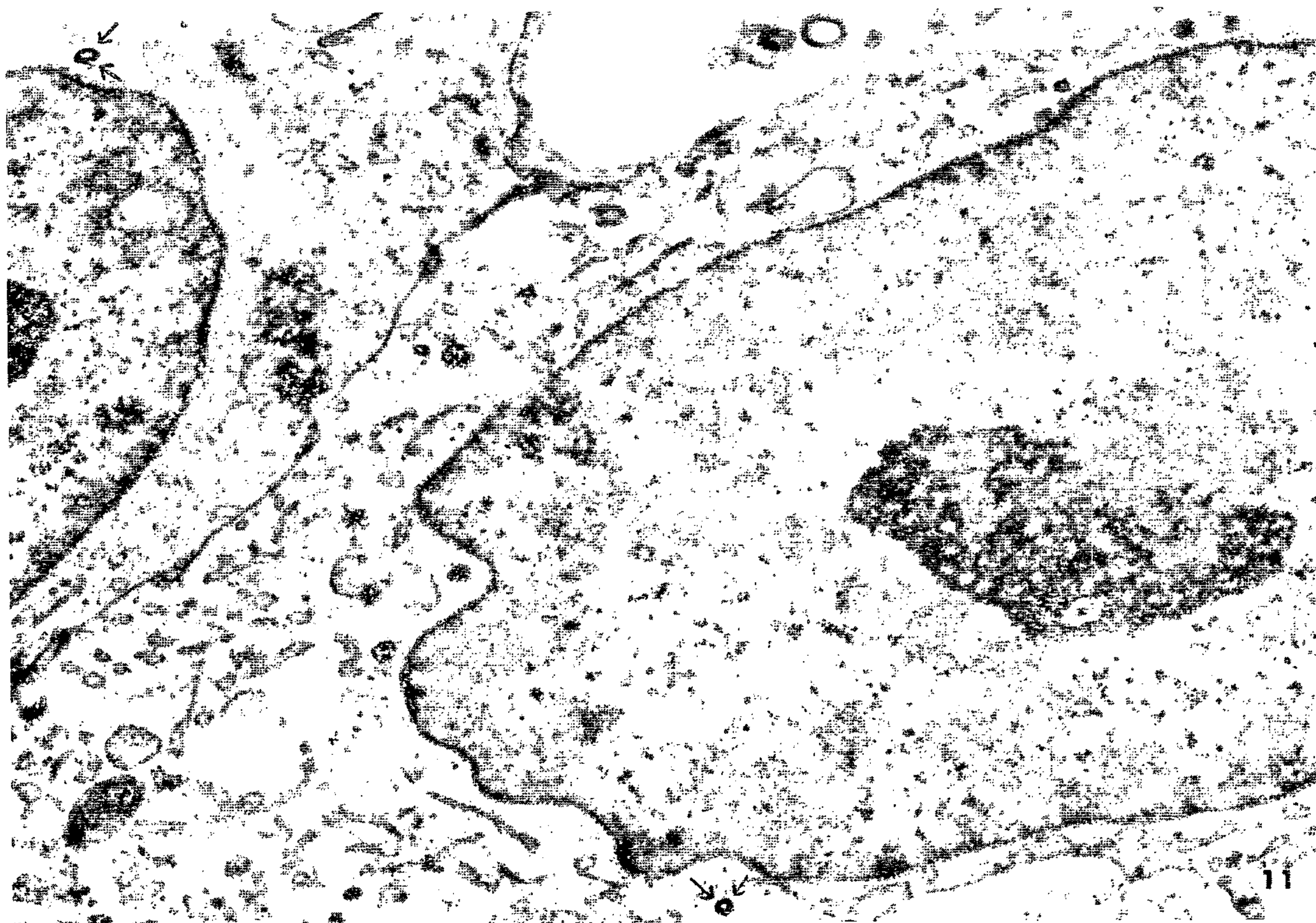

7


6


8


10


9


11